



**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Departamento de Química Física Aplicada**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
MATERIALES CERÁMICOS PARA SU USO COMO  
COMPONENTES: ELECTROLITO, ÁNODO Y  
CÁTODO, EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE  
ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA  
INTERMEDIA.  
ESTUDIO DE SUS COMPATIBILIDADES.**

Memoria presentada por

**Vanesa Gil Hernández**

Para optar al grado de

**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Directores:**

**Prof. Carlos Moure Jiménez**

**Dr. Jesús Tartaj Salvador**

**INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS**

**MADRID 2006**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Departamento de Química Física Aplicada**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
MATERIALES CERÁMICOS PARA SU USO COMO  
COMPONENTES: ELECTROLITO, ÁNODO Y  
CÁTODO, EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE  
ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA  
INTERMEDIA.  
ESTUDIO DE SUS COMPATIBILIDADES.**

Memoria presentada por

**Vanesa Gil Hernández**

Para optar al grado de

**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Directores:**

**Prof. Carlos Moure Jiménez**

**Dr. Jesús Tartaj Salvador**

**INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS**

**MADRID 2006**

*A mi familia*  
(por su ayuda, apoyo y comprensión)

*A Jonas*  
(jùms ùz búti visadà teñ)

*Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.). Se enmarca en el proyecto financiado por la CICYT MAT 2003-01163.*

*Vanesa Gil Hernández agradece la financiación otorgada por la Comunidad Autónoma de Madrid mediante la concesión de una beca pre-doctoral de Formación de Personal Investigador.*



## AGRADECIMIENTOS

*Quiero expresar en estas primeras líneas mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que, de un modo u otro, me han ayudado a que esta tesis salga adelante.*

*Mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. Carlos Moure Jiménez, director de este trabajo, por su confianza en mí desde el primer día, por su dedicación expresa, trabajo e interés mostrado en todo momento aun cuando existieron trabas en el camino.*

*Mis palabras de agradecimiento al Dr. Jesús Tartaj Salvador, codirector de este trabajo, por su apoyo, su esfuerzo y su ayuda en la realización de este trabajo. Pero ante todo, por la sincera amistad que me ha brindado a lo largo de todo este tiempo.*

*Agradecer especialmente al Prof. Dr. Pedro Durán, su apoyo extremadamente importante con sugerencias e ideas durante el desarrollo de esta Tesis y sobre todo por brindarme la oportunidad de transmitirme un poquito de su sabiduría.*

*Al Dr. Ernesto Díez, Catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad Autónoma de Madrid, por haber aceptado la tutela de esta Tesis.*

*A D. Francisco Almendros y D. Carlos Berlanga por su paciencia y ayuda desde mis comienzos en el laboratorio.*

*A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio por su acogida y apoyo a lo largo de todo este tiempo, de forma especial a aquellos que sin su ayuda incondicional no habría sido posible la elaboración de este trabajo.*

*A todos los becarios del ICV, por los buenos ratos pasados y con los que he compartido tantos momentos de divertida “situación de precario”.*

*A Giuseppe, Maldini, Benito, Alodia,...gracias a los cuales mis comienzos en Madrid fueron más llevaderos.*

## RESUMEN

El trabajo desarrollado en esta tesis ha consistido principalmente en conseguir preparar unos materiales con unas propiedades adecuadas, y además compatibles químicamente entre sí, para su uso como electrolitos, ánodos y cátodos en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, así como ajustar los coeficientes de expansión térmica de cada uno de estos materiales para poder sinterizarlos conjuntamente. Esto se ha logrado en primer lugar a través del estudio minucioso de la composición de los materiales que formarán la pila así como de un control exhaustivo posterior de cada una de las etapas de procesamiento implicadas, desde la selección del método de procesamiento más adecuado en cada caso hasta finalmente el comportamiento de sinterización de cada uno de ellos.

Partiendo de la base de que el objetivo final sería la conformación de una pila que opere a temperatura intermedia, el electrolito bajo estudio deberá estar basado en ceria-gadolinia. En nuestro caso, se ha optado por un material cerámico de composición  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO). Una vez seleccionado el electrolito se pensó en el estudio de cermets como componentes anódicos y en concreto Ni- $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . El níquel proporcionará una alta conductividad eléctrica mientras que una matriz cerámica de composición similar a la del electrolito utilizado (CGO) permitirá asemejar los coeficientes de expansión térmica entre ambos. Por último, se han preparado materiales cerámicos basados en manganitas con estructura perovskita para su uso como cátodos. Para evitar problemas de incompatibilidades químicas y termomecánicas, como ocurre en las manganitas de lantano dopadas con cationes alcalinotérreos, se ha optado por estudiar manganitas dopadas en posiciones B, y donde además, el lantano es sustituido por un catión de menor radio iónico como es el neodimio. Los cationes sustituyentes en

posiciones B serían metales de transición como el cobalto, el níquel o el cobre,  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  donde  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ . La selección de sistemas perovskita como cátodos es debida a las excelentes propiedades eléctricas que éstas presentan y por otra parte, la sustitución del lantano y la eliminación de cationes alcalinotérreos en las mismas evitaría *a priori* los problemas de compatibilidad comentados anteriormente.

Todos estos materiales han sido caracterizados en cada etapa del proceso de preparación, es decir, se ha estudiado su comportamiento en la sinterización, su evolución microestructural, su conductividad eléctrica, así como la compatibilidad termoquímica y termomecánica con el resto de los componentes de la pila, con el fin de obtener unos materiales con unas propiedades óptimas a partir de la cosinterización a la temperatura más baja posible del conjunto en verde ánodo/electrolito/cátodo. La selección final de dicha temperatura viene determinada principalmente por la temperatura a la cual el electrolito presenta una microestructura lo suficientemente densa como para cumplir adecuadamente con sus funciones. Por esta razón, se han planteado dos vías alternativas de preparación de polvos de ceria-gadolinia. En la primera se parte de una solución acuosa que contiene los cationes correspondientes y que son, o bien coprecipitados o bien polimerizados, y en la segunda, la utilización de un aditivo con bajo punto de fusión como es el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que permita una mejora en la densificación de las cerámicas CGO mediante una sinterización vía fase líquida; en este último caso se ha partido de un polvo CGO comercial.

Los cermets Ni-CGO se han fabricado a partir de la reducción en atmósfera  $\text{N}_2\text{-H}_2$  (90-10) de composites NiO-CGO. Estos composites se han preparado igualmente por rutas químicas para lograr su homogeneidad composicional, en concreto a partir de una solución de complejos polimerizables (PCS-EG), método que permite obtener microestructuras ideales con una excelente porosidad interconectada y con una

distribución uniforme de partículas de Ni rodeadas de poros dentro de la matriz cerámica CGO. Se desarrolla así una alta densidad de TPBs (Región de Puntos Triples de metal, poro y cerámica donde transcurren las reacciones químicas). Se han seleccionado las composiciones de los cermets más idóneas por su compatibilidad termomecánica con el electrolito CGO, sin olvidar la búsqueda de unos materiales de elevada conducción eléctrica. Además, se ha optimizado aquel tratamiento térmico, es decir, temperatura y tiempo, que permita reducir la mayor cantidad posible de NiO y evitar simultáneamente la reducción de CeO<sub>2</sub>.

Los materiales cerámicos NdMe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> han sido preparados igualmente a partir del método PCS-EG, el cual nos permite obtener polvos nanométricos con una elevada homogeneidad de los distintos cationes. Se ha estudiado el catión metálico (Me) más adecuado para que, manteniendo las propiedades eléctricas permita, al sinterizarlo junto al electrolito y el ánodo, obtener unas microestructuras con unas características adecuadas para su integración en la celda, esto es, alta porosidad, conductividad eléctrica adecuada y compatibilidad termoquímica y termomecánica con el electrolito CGO.

Para verificar la compatibilidad entre los distintos componentes se han fabricado y caracterizado semiceldas ánodo-electrolito y cátodo-electrolito a una temperatura de sinterización entre 1350 y 1400°C durante 2h.

Esta memoria se organiza de la forma siguiente: Con el **capítulo 1** se pretende dar una visión general de los aspectos básicos, funcionamiento y desarrollo de las pilas de combustible, en concreto aquellas que trabajan con un electrolito de óxido sólido, haciendo hincapié en las dificultades que éstas presentan. Por otro lado, en el **capítulo 2** se aborda un estudio minucioso sobre cómo las variables de procesamiento, desde la elección de las materias primas hasta finalmente su sinterización pasando por la

preparación del polvo afectan a las propiedades finales de cada material que forma la pila. En el **capítulo 3** se describen las distintas técnicas utilizadas tanto en el procesamiento de los polvos como en la caracterización de los mismos. A continuación, los **capítulos 4, 5 y 6** se centran en la fabricación y caracterización microestructural y eléctrica de los distintos materiales que conformarán las monoceldas, estudiando en primer lugar el electrolito, posteriormente el ánodo y finalmente el cátodo así como las compatibilidades entre ellos. Por último, en el **capítulo 7** se recogen las conclusiones principales fruto de la elaboración y desarrollo del trabajo de investigación descrito en esta memoria de Tesis.

# INDICE

## *CAPÍTULO 1*

---

### **1. INTRODUCCIÓN**

<b>1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE</b>	<b>3</b>
1.1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.1.2. DESARROLLO HISTÓRICO	3
1.1.3. FUNDAMENTOS Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN	5
1.1.4. TERMODINÁMICA	6
1.1.4.1. Rendimiento teórico y real	7
1.1.4.2. Curva de polarización	8
1.1.5. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	12
<b>1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)</b>	<b>14</b>
1.2.1. INTRODUCCIÓN	14
1.2.2. FUNDAMENTOS	15
1.2.3. DISEÑOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	18
1.2.3.1. Diseño planar	18
1.2.3.2. Diseño tubular	21
1.2.4. APLICACIONES	22
1.2.5. PANORAMA MÁS RECIENTE	24
<b>1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES EN SOFC</b>	<b>25</b>
1.3.1. INTRODUCCIÓN	25
1.3.2. ELECTROLITO	26
1.3.2.1. Conductividad eléctrica	27
1.3.2.2. Rango electrolítico	28
1.3.2.3. Microestructura	31
1.3.2.4. Electrolitos más utilizados	32
1.3.3. CÁTODO	36
1.3.4. ÁNODO	40

1.3.5.	MATERIALES DE INTERCONEXIÓN	43
<b>1.4.</b>	<b>ANTECEDENTES EN IT-SOFC</b>	<b>44</b>
1.4.1.	INTRODUCCIÓN	44
1.4.2.	ELECTROLITOS BASADOS EN CERIA DOPADA	48
1.4.2.1.	Composición óptima	48
1.4.2.2.	Densificación	52
1.4.3.	ELECTRODOS PARA IT-SOFC	54
1.4.3.1.	Cátodos	54
1.4.3.1.	Ánodos	55
<b>1.5.</b>	<b>OBJETIVOS PLANTEADOS</b>	<b>56</b>
<b>1.6.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>59</b>

## ***CAPÍTULO 2***

---

<b>2.</b>	<b>CONTROL DE LAS VARIABLES DE PROCEAMIENTO</b>	
<b>2.1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>71</b>
<b>2.2.</b>	<b>CONTROL DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL POLVO PRECURSOR</b>	<b>73</b>
<b>2.3.</b>	<b>CONTROL DE LA MICROESTRUCTURA EN VERDE</b>	<b>75</b>
<b>2.4.</b>	<b>CONTROL DEL MECANISMO DE SINTERIZACIÓN</b>	<b>79</b>
2.4.1.	INTRODUCCIÓN	79
2.4.2.	CRECIMIENTO DE GRANO	81
2.4.3.	ENGROSAMIENTO	83
2.4.4.	ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN	84
2.4.5.	SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA	84
<b>2.5.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>86</b>

## ***CAPÍTULO 3***

---

<b>3.</b>	<b>TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO Y EXPERIMENTALES</b>	
<b>3.1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>91</b>
<b>3.2.</b>	<b>MATERIALES DE PARTIDA</b>	<b>91</b>
<b>3.3.</b>	<b>MÉTODOS DE PROCESAMIENTO</b>	<b>93</b>
3.3.1.	OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS A PARTIR DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES	93
3.3.1.1.	Introducción	93
3.3.1.2.	Procedimiento experimental	97
3.3.2.	OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS A PARTIR DE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN	98
3.3.2.1.	Introducción	98
3.3.2.2.	Procedimiento experimental	100
3.3.3.	TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO: Adición de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ a un polvo de ceria-gadolinia comercial	102
<b>3.4.</b>	<b>CONFORMADO DE LAS PIEZAS EN VERDE</b>	<b>102</b>
<b>3.5.</b>	<b>SINTERIZACIÓN</b>	<b>103</b>
<b>3.6.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS</b>	<b>104</b>
3.6.1.	ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO	104
3.6.2.	SUPERFICIE ESPECÍFICA	105
3.6.3.	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG)	105
3.6.4.	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	106
3.6.5.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	108
3.6.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	109
3.6.7.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	109
<b>3.7.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPACTOS</b>	<b>110</b>
3.7.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	110
3.7.2.	DILATOMETRÍA	110



3.7.3.	DENSIDAD APARENTE	111
3.7.4.	POROSIMETRÍA DE MERCURIO	112
<b>3.8.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL</b>	<b>113</b>
3.8.1.	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA (MOLR)	114
3.8.2.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	114
3.8.3.	DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO	114
<b>3.9.</b>	<b>TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA</b>	<b>116</b>
3.9.1.	CONDUCTIVIDAD A FRECUENCIA FIJA: RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	116
3.9.2.	CONDUCTIVIDAD A FRECUENCIA VARIABLE: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA	117
<b>3.10.</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>121</b>

---

## ***CAPÍTULO 4***

---

<b>4.</b>	<b>ELECTROLITO</b>	
<b>4.1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>129</b>
<b>4.2.</b>	<b>PREPARACIÓN MEDIANTE VÍA QUÍMICA</b>	<b>131</b>
4.2.1.	MÉTODO PCS-EG	131
4.2.1.1.	Síntesis de los polvos precursores	131
4.2.1.2.	Caracterización de los polvos precursores	131
4.2.1.3.	Caracterización de los polvos calcinados	144
4.2.1.4.	Parámetros de red	150
4.2.2.	MÉTODO DE PRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS	150
4.2.2.1.	Síntesis de los polvos precursores	150
4.2.2.2.	Caracterización de los polvos precursores	152
4.2.2.3.	Caracterización de polvos calcinados	155
4.2.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS EN VERDE	162
4.2.4.	PROCESO DE SINTERIZACIÓN	166
4.2.4.1.	Compactos PCS-EG	166

4.2.4.2. Compactos precipitación de hidróxidos	171
4.2.5. COMPORTAMIENTO DE DENSIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	180
4.2.5.1. Densificación no-isotérmica	180
4.2.5.2. Densificación isotérmica	186
4.2.5.3. Correlación densidad-tamaño de grano	187
4.2.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	190
4.2.6.1. Discusión de los resultados	196
4.2.7. REFERENCIAS	200
<b>4.3. ELECTROLITO <math>\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}</math> CON <math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> COMO ADITIVO</b>	<b>207</b>
4.3.1. INTRODUCCIÓN	207
4.3.2. COMPOSICIONES PREPARADAS	207
4.3.3. EFECTO DE $\text{Bi}_2\text{O}_3$ EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	209
4.3.4. PROCESO DE SINTERIZACIÓN	217
4.3.5. COMPORTAMIENTO DE DENSIFICACIÓN	221
4.3.5.1. Estudio no isotérmico	222
4.3.5.2. Estudio isotérmico	224
4.3.5.3. Discusión de los resultados	225
4.3.6. ETAPAS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN	227
4.3.7. DESARROLLO MICROESTRUCTURAL	229
4.3.7.1. Evolución de crecimiento de grano en función del contenido en $\text{Bi}_2\text{O}_3$	229
4.3.7.2. Evolución de crecimiento de grano en función de la temperatura de sinterización	233
4.3.7.3. Discusión	236
4.3.8. CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO	237
4.3.9. LOCALIZACIÓN DE $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : ¿Evaporación o puntos triples?	241
4.3.9.1. Evaporación	242
4.3.9.2. Puntos triples	243
4.3.10. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	244
4.3.10.1. Condiciones de sinterización: 1400°C-2h	244
4.3.10.2. Condiciones de sinterización: 1200°C-2h	251
4.3.10.3. Discusión	253

## ***CAPÍTULO 5***

---

### **5.    ÁNODO**

<b>5.1.   INTRODUCCIÓN</b>	<b>261</b>
<b>5.2.   TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN</b>	<b>262</b>
5.2.1. COMPOSICIÓN ÓPTIMA	264
<b>5.3.   SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES       SINTETIZADOS VÍA PCS-EG</b>	<b>268</b>
5.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL	268
5.3.2. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	270
5.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	270
<b>5.4.   CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CALCINADOS</b>	<b>273</b>
5.4.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE AGLOMERADO	278
<b>5.5.   CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS EN VERDE</b>	<b>282</b>
<b>5.6.   PROCESO DE SINTERIZACIÓN</b>	<b>283</b>
<b>5.7.   DENSIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL</b>	<b>288</b>
5.7.1. DENSIFICACIÓN ISOTÉRMICA	288
5.7.2. DESARROLLO MICROESTRUCTURAL Y EVOLUCIÓN DE TAMAÑO DE GRANO	290
<b>5.8.   OBTENCIÓN DE CERMETS Ni-CGO</b>	<b>299</b>
<b>5.9.   CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA</b>	<b>307</b>
<b>5.10.  COSINTERIZACIÓN PARES ÁNODO/ELECTROLITO</b>	<b>312</b>
5.10.1. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE COSINTERIZACIÓN	312
5.10.2. SELECCIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS	313

5.10.3. COMPATIBILIDAD TERMOMECAÁNICA	315
5.10.4. PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PARES ÁNODO/ELECTROLITO	318
5.10.5. COMPATIBILIDAD TERMOQUÍMICA	319
5.10.6. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE	322
5.10.6.1. Caracterización microestructural	322
5.10.6.2. Estudio de la posible interdifusión de especies a través de la región interfacial	327
<b>5.11. REFERENCIAS</b>	<b>333</b>

## ***CAPÍTULO 6***

---

<b>6. CÁTODO</b>	
<b>6.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>339</b>
6.1.1. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA	340
6.1.1.1. Factor de tolerancia de Goldschmidt	340
6.1.1.2. Efecto Jahn-Teller	341
<b>6.2. SÍNTESIS DE LOS POLVOS PRECURSORES</b>	<b>342</b>
<b>6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES</b>	<b>343</b>
6.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFRENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO	344
6.3.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	345
6.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	347
<b>6.4. PARÁMETROS DE RED</b>	<b>348</b>
<b>6.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CALCINADOS</b>	<b>353</b>
<b>6.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS EN VERDE</b>	<b>359</b>
<b>6.7. PROCESO DE SINTERIZACIÓN</b>	<b>360</b>
<b>6.8. DESARROLLO MICROESTRUCTURAL</b>	<b>364</b>
<b>6.9. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA</b>	<b>370</b>

6.9.1. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES	371
6.9.1.1. Semiconductores de valencia controlada	372
6.9.1.2. Poltrones	373
6.9.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES	374
<b>6.10. COSINTERIZACION PARES CÁTODO/ELECTROLITO</b>	<b>377</b>
6.10.1. SELECCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS	377
6.10.2. COMPATIBILIDAD TERMOMECAÁNICA	382
6.10.3. PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PARES CÁTODO/ELECTROLITO	384
6.10.4. COMPATIBILIDAD TERMOQUÍMICA	386
6.10.5. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE	387
6.10.5.1. Caracterización microestructural	392
6.10.5.2. Estudio de la posible interdifusión de especies a través de la región interfacial	397
<b>6.11. REFERENCIAS</b>	<b>401</b>

## ***CAPÍTULO 7***

---

<b>7. CONCLUSIONES</b>	
<b>7.1. ELECTROLITOS</b>	<b>407</b>
7.1.1. ELECTROLITOS CGO OBTENIDOS VÍA QUÍMICA	407
7.1.2. ELECTROLITOS CGO CON $\text{Bi}_2\text{O}_3$ COMO ADITIVO	411
<b>7.2. ÁNODOS NiO-CGO</b>	<b>413</b>
<b>7.3. CÁTODOS <math>\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3</math> (Me= Co, Ni, Cu)</b>	<b>416</b>
<b>7.4. CONCLUSIONES FINALES</b>	<b>419</b>

# Capítulo 1

## *Introducción*

## **1.1. PILAS DE COMBUSTIBLE**

### **1.1.1. INTRODUCCIÓN**

La producción y el consumo de energía primaria están basados actualmente en el uso de combustibles fósiles, sobre todo carbón y derivados del petróleo. De tal forma que para el año 2010 se estima que aproximadamente un 80% del consumo energético nacional utilizará este tipo de combustibles como fuente primaria de energía [1]. Además de su disponibilidad limitada, hay que añadir los problemas medioambientales que conlleva, tales como, la enorme producción de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> durante la etapa de combustión y la generación de otros contaminantes secundarios causantes del efecto invernadero y en consecuencia de fenómenos tan dramáticos a largo plazo como el calentamiento global de la tierra, el smog fotoquímico, y la lluvia ácida, entre otros. Por último, y como veremos más adelante, para aprovechar al máximo la energía química contenida en los combustibles, es muy importante examinar críticamente la eficacia obtenida en la combustión térmica de los mismos.

Evidentemente estos son motivos más que suficientes para buscar nuevas alternativas energéticas, en principio más limpias y eficientes que las actuales. En esta línea, la aplicación de las tecnologías basadas en pilas de combustible se presenta como alternativa al consumo masivo de combustibles fósiles, pudiendo ser éste el avance tecnológico más importante de las próximas décadas [2].

### **1.1.2. DESARROLLO HISTÓRICO**

Aunque el primer prototipo de celda de combustible fue diseñado en 1839 [3] por Sir William Robert Grove (1811-1896) no es hasta 1899 cuando se inicia el desarrollo de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), con el descubrimiento de

Nernst [4] de la circona estabilizada como electrolito sólido. En 1937, gracias a las investigaciones desarrolladas por Baur y Preis [5], se pone en funcionamiento la primera celda cerámica a 1000°C.

A partir de los años 50 el desarrollo de las pilas de combustible experimenta un fuerte empuje, que coincide con la inclusión de estos dispositivos en el programa espacial de los Estados Unidos en sustitución del peligroso generador nuclear y de la costosa energía solar.

A principios de los años 90, la Guerra del Golfo y la crisis energética provocada fue el acicate final para persuadir a los gobiernos de la necesidad de invertir en investigación y en el desarrollo de nuevas fuentes de energía y, por supuesto, hay que añadir la creciente preocupación de la sociedad por el deterioro progresivo del medio ambiente.

En la actualidad se conocen diversos tipos de pilas de combustible que pueden ser ya empleadas en aplicaciones tan diversas como propulsión de vehículos, sistemas de calentamiento de edificios y también aplicaciones de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala e industrial, o bien, en aplicaciones de baja potencia como teléfonos móviles o portátiles. Sin embargo, bien es cierto que todavía faltan por resolver algunos aspectos técnicos, como aumentar su durabilidad, para lo cual, hay que desarrollar materiales más eficientes e idóneos, y con una mejor integración en los dispositivos.

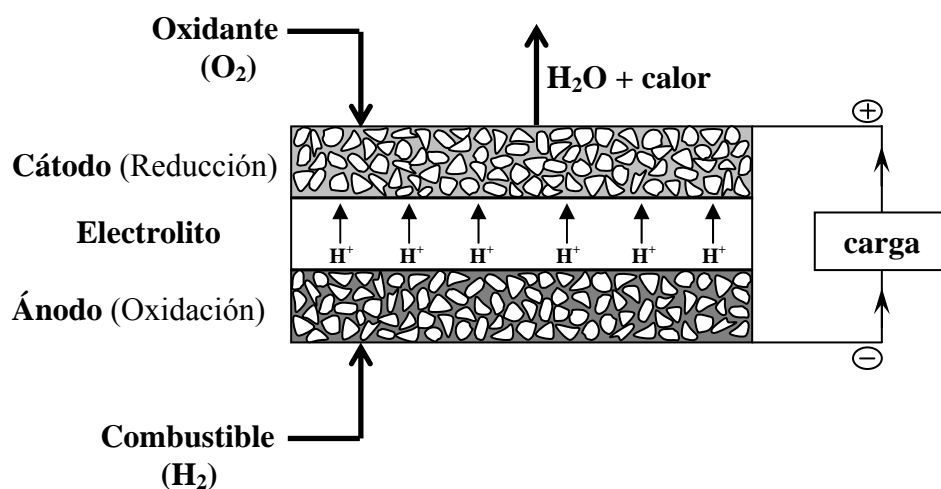
De esta forma, la comunidad científica *se ha puesto las pilas* para desarrollar nuevos conceptos y tecnologías que hagan posible un incremento de la eficiencia de las celdas de combustible y en aumentar su competitividad en forma de costes significativamente más reducidos.



### 1.1.3. FUNDAMENTOS Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química de un combustible y de un oxidante en electricidad, con una alta eficiencia energética y una baja emisión de contaminantes. Es muy similar a una batería, pero a diferencia de esta, una pila de combustible ni se agota ni requiere recarga, sino que produce electricidad y calor de forma continua mientras se le suministre de manera constante un flujo de combustible.

Tal y como se muestra en la figura 1.1 una celda de combustible convencional consta de tres elementos básicos: electrolito, ánodo y cátodo. El electrolito es un conductor iónico rápido y se intercala entre los dos electrodos, los cuales deben ser porosos para permitir la difusión del gas desde y hacia las interfases electrodo-electrolito. Además, el ánodo y el cátodo deben presentar una alta conducción electrónica y, preferiblemente, también iónica, como veremos más adelante. La gama de combustibles utilizables es muy amplia, se puede utilizar hidrógeno, metanol, etanol, gas natural así como gas licuado (LPG).



**Figura 1.1.** Esquema de una pila de combustible polimérica alimentada con hidrógeno.

Al sustituirse la combustión a alta temperatura de combustibles fósiles por una reacción electroquímica entre el combustible y el oxígeno, si se utilizan combustibles con una alta pureza no existe emisión de gases contaminantes, con lo que el impacto sobre el medio ambiente es mínimo. Además, su funcionamiento es silencioso lo que sugiere el uso de estos dispositivos en la generación de energía en recintos urbanos.

#### **1.1.4. TERMODINÁMICA**

Estos dispositivos permiten alcanzar valores de rendimientos muy superiores a los que se obtienen en los ciclos clásicos de Carnot; con los cuales, alcanzar valores superiores al 40% es muy difícil [6].

Si se examina la vía de aprovechamiento energético de los combustibles fósiles mediante un sistema convencional, nos encontramos con que la conversión de energía química en eléctrica implica tres transformaciones [1]. En primer lugar y con un rendimiento superior al 90%, la energía química se transforma en energía térmica por la combustión del combustible con oxígeno. El problema aparece cuando se transforma la energía térmica en mecánica, ya que el sistema está limitado por el ciclo de Carnot. De tal forma, la energía liberada en la combustión aumenta la energía cinética de los gases (a una temperatura  $T_1$ ) y posteriormente dichos gases chocan contra algún objeto mecánico y móvil produciéndose una transferencia incompleta de cantidad de movimiento de éste y una disminución de la energía cinética de los gases (a una temperatura  $T_2$ ). Parte de la energía química no es transferida y permanece almacenada en forma de calor en el gas, que es rechazado y cedida al sumidero de calor. En efecto, el trabajo desarrollado por el sistema está limitado termodinámicamente y lo marca la diferencia entre  $Q_1$  y  $Q_2$ . En este proceso el rendimiento es bajo y está limitado por el

rendimiento de las turbinas. La eficiencia de una máquina térmica ideal viene dada por la expresión:

$$\varepsilon = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.1)$$

en donde  $W$  es el trabajo producido,  $Q_1$  el calor cedido por la fuente y  $Q_2$  el calor cedido al sumidero.  $T_1$  y  $T_2$  son las temperaturas de la fuente y del sumidero, respectivamente. Finalmente la energía mecánica se transforma en eléctrica mediante generadores alcanzándose, nuevamente, valores de rendimientos superiores al 90%.

Así pues, a bajas temperaturas de trabajo el rendimiento global del sistema convencional es teóricamente muy inferior al de la pila de combustible.

#### 1.1.4.1. Rendimiento teórico y real de la pila

El rendimiento termodinámico ideal,  $\varepsilon_{\max}$ , es función de la temperatura, concentración y presiones parciales de los reactivos y productos en tanto en cuanto lo es la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo y la variación de entalpía del sistema. Así, se puede definir mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-nFE_0}{\Delta H} \quad (1.2)$$

donde  $\Delta G$  es la variación de la energía libre de Gibbs,  $\Delta H$  es la diferencia de entalpía entre los reactivos y los productos,  $n$  es el número de moles de electrones intercambiados por mol de producto,  $F$  es el número de Faraday que equivale a la carga de 1 mol de electrones (96486.69 C/mol) y  $E_0$  es la diferencia de potencial entre

el cátodo y el ánodo cuando el sistema está cerca del equilibrio, calculable a partir de la ley de Nernst.

Por otra parte, el potencial teórico de una celda,  $E_o$ , representa la máxima cantidad de energía eléctrica que puede ser generada por una pila de combustible gracias a la reacción química que transcurre espontáneamente. Sin embargo, debido a pérdidas irreversibles producidas por diversas causas, en cuanto la pila origine el paso de corriente a través del circuito externo dicha cantidad de energía disminuirá desde el valor ideal  $E_o$  al valor real  $E$ . Teniendo en cuenta la expresión (1.2) se puede definir el rendimiento real de una pila,  $\varepsilon$ , como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \varepsilon_{\text{potencial}} = \left( \frac{-nFE_o}{\Delta H} \right) * \frac{E}{E_o} \quad (1.3)$$

#### **1.1.4.2. Curvas de polarización**

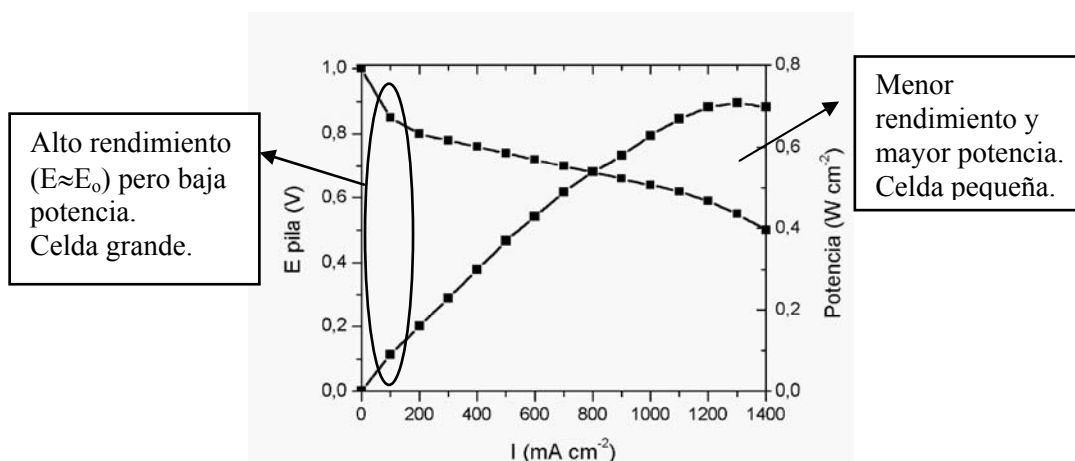
A partir de la expresión (1.3) se podría deducir que a un mayor potencial de la pila se obtiene un mayor rendimiento de la misma, sin embargo la relación no es tan simple. Si la pila trabaja a valores altos de potencial,  $E$ , la densidad de corriente que circula,  $i$ , es baja y por lo tanto para conseguir la potencia deseada en ese caso el área del electrodo,  $A_e$  debe ser elevada.

$$\text{Potencia} = E * i * A_e \quad (1.4)$$

En definitiva, los parámetros de operación han de cumplir los requerimientos del sistema bajo condiciones en las que el coste de la celda y equipos auxiliares así como la vida media del sistema sea óptimo. De este modo, la relación voltaje-densidad de corriente de la pila ha de garantizar un coste y peso mínimo y una densidad de potencia

máxima. Si la celda opera a un potencial alto, el rendimiento de la misma es alto (bajos costes de operación) pero el tamaño de la misma también es elevado (altos costes de inmovilizado), por lo que estas condiciones de trabajo serían adecuadas para aplicaciones estacionarias.

Si por el contrario la celda trabaja a un potencial bajo, es decir a bajo rendimiento (altos costes de operación), el tamaño de la misma es bajo (menores costes de inmovilizado) y la potencia es elevada, condiciones de trabajo adecuadas para unas aplicaciones automovilísticas. Es decir, la selección del punto de diseño al que opera la celda está íntimamente relacionada con el diseño del sistema.



**Figura 1.2.** Flexibilidad de los puntos de operación según los parámetros de la celda.

El rendimiento real de una pila dependerá de la forma en la que  $E$  varíe con la densidad de corriente ( $i$ ) que esta diferencia de potencial está generando, es decir, dependerá de la proporción de energía que consume la pila para que las reacciones electrónicas se desarrollen a la velocidad deseada quedando el resto de energía disponible para realizar un trabajo útil. Estas pérdidas irreversibles se denominan

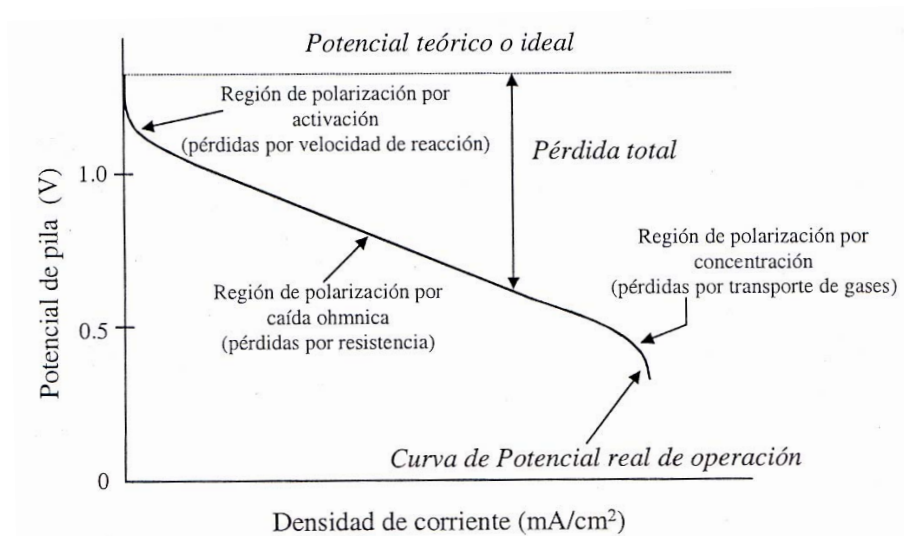
sobretensión y reducen el rendimiento real a valores inferiores a los calculados teóricamente.

$$E = E_o - IR - \eta_e - \eta_m \quad (1.5)$$

en donde  $E$  es la diferencia de potencial entre los bornes de la pila,  $E_o$  es la diferencia de potencial teórica debido a la ley de Nernst,  $IR$  son pérdidas de tipo óhmico esencialmente debida al electrolito y  $\eta_e$  y  $\eta_m$  son las pérdidas por polarización y por transporte de masa, respectivamente.

Estas pérdidas son muy importantes a la hora de evaluar el rendimiento de la pila, y dependen de la temperatura, de la microestructura y de la cantidad de puntos triples donde se producen las reacciones electroquímicas (TPBs) de los electrodos. Las pérdidas de potencial por polarización del electrodo, dominantes a bajas densidades de corriente, son pérdidas originadas por una alimentación excesivamente lenta del combustible u oxidante a los electrodos, o bien, por una eliminación lenta de los productos de la reacción. Así, representa la fracción de potencial teórico necesario para que el electrón sobrepase la barrera energética característica de cada reacción (energía de activación de la etapa de transferencia de electrones). En estas condiciones las barreras electrónicas tienen que ser superadas previamente al flujo de iones y circulación de corriente. Estas pérdidas aumentan con la densidad de corriente. En cuanto a las pérdidas de potencial por resistencia óhmica, varían proporcionalmente con la densidad de corriente en todo el rango de densidades puesto que la resistencia eléctrica de la pila permanece constante y dependen fundamentalmente del espesor de las capas y de la resistencia óhmica propia de los materiales que la componen. Las pérdidas por transporte de masa están relacionadas con la transferencia de materia de las especies desde la fase gaseosa hasta la superficie del electrodo. Predominan a altas

densidades de corriente, donde es difícil suministrar suficiente flujo de combustible y oxidante al electrodo, y surgen como consecuencia de la disminución de la concentración de la especie electroactiva en la interfase electrodo-electrolito en el transcurso de la reacción electroquímica. En la figura 1.3, se representa el voltaje de una pila en función de la densidad de corriente, en donde se puede observar las diferentes pérdidas que aparecen durante su operación.



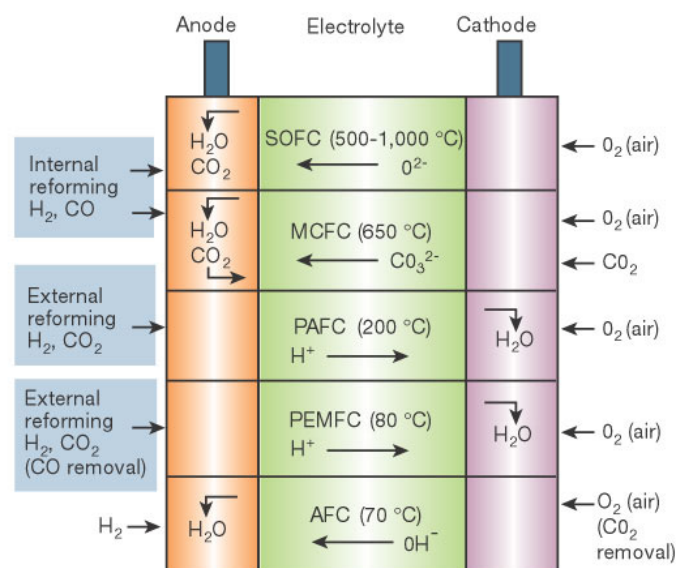
**Figura 1.3.** Densidad de corriente frente al voltaje para una pila de combustible, en donde se observan las pérdidas debidas a la velocidad de reacción, polarización y al transporte de gases.

Por último, es importante destacar que para conseguir un voltaje más alto y una mayor densidad de potencia, estas pequeñas monoceldas se unen en serie y en paralelo, formando lo que se denomina un “apilamiento” o “stack” (*pila de combustible*), optimizándose así la utilización de las celdas. La unión se consigue mediante el denominado interconector, placas bipolares que conectan el ánodo de una celda con el cátodo la siguiente, a la vez que separan el combustible del oxidante. Diseño que facilita el transporte de los electrones entre las celdas.

### 1.1.5. TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Actualmente, las pilas de combustible se clasifican en función del electrolito empleado, variando así las condiciones de funcionamiento, como la temperatura y el combustible utilizado. En la figura 1.4 se resumen los cinco grandes grupos de pilas de combustible que existen [2]: alcalinas (AFC), de membrana polimérica (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxido sólido (SOFC).

De todas ellas, las pilas de combustible basadas en electrolitos sólidos, pilas de combustible de membrana polimérica y pilas de combustible de óxido sólido, son las que presentan actualmente un mayor interés científico. La eliminación de la utilización de líquidos fuertemente corrosivos es una ventaja fundamental frente a las pilas de ácido fosfórico y de carbonatos fundidos.



**Figura 1.4.** Tipos de pilas de combustible en función de la temperatura de trabajo e ión transportado por el electrolito [7].



Las pilas de combustible de membrana polimérica se caracterizan por poseer como electrolito una membrana de intercambio catiónico en la que los iones transportados son protones. El mayor problema de estas pilas es que no admiten CO y requieren un catalizador que sea activo a las bajas temperaturas de trabajo como es el platino, encareciéndose mucho su coste. Se aplican fundamentalmente en la propulsión de vehículos, donde es deseable un bajo calentamiento, y cuya eficiencia puede ser mayor que la de un sistema convencional. Además, su baja temperatura de funcionamiento permite que su puesta en funcionamiento sea prácticamente inmediata.

Una variante de las poliméricas, son las que utilizan metanol como combustible (DMFC). El metanol es reformado dentro de la pila obteniendo hidrógeno, y sus aplicaciones pueden ser como baterías en teléfonos móviles, ordenadores portátiles o cámaras digitales. En los últimos años muchas investigaciones están encaminadas hacia el desarrollo de micro-pilas de combustible, es decir, pilas más pequeñas, ligeras, limpias e incluso más baratas que las actuales baterías de ion litio utilizadas en aplicaciones portátiles.

Las pilas de combustible de óxido sólido cubren el rango de potencias al que no llegan las pilas de combustible de membrana polimérica, de esta forma sus aplicaciones se centran mayoritariamente en la producción continua de energía en sistemas estáticos. La principal ventaja frente a las anteriores es que al operar a temperaturas elevadas ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) las cinéticas de reacción son rápidas, permitiendo por un lado el uso de catalizadores baratos (Ni, Co, Fe, etc.) y por otro el reformado de hidrocarburos dentro de la pila (reformado interno), lo que producirá un producto de calidad para poder usarlo en cogeneración, eliminando así la necesidad de tener un sistema externo para el reformado [6]. El electrolito consiste en un óxido cerámico conductor de iones  $\text{O}^{2-}$ .

A continuación, puesto que el trabajo desarrollado en esta tesis está enmarcado dentro de las pilas de combustible de óxido sólido, se presenta una descripción más detallada de este tipo de pilas.

## **1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

### **1.2.1. INTRODUCCIÓN**

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son, hasta el momento, los dispositivos energéticos más eficientes que existen, con rendimientos próximos al 60% y, en el caso de ciclos combinados de cogeneración de electricidad y calor, superiores al 85% [8]. Presentan otras ventajas como es la versatilidad de los combustibles que pueden ser utilizados, que van desde el hidrógeno a los hidrocarburos pesados [9]. La fiabilidad técnica y estabilidad de estas pilas de combustible fue demostrada sobre un dispositivo con una configuración tubular, diseño que será explicado más adelante, donde se alcanzaron valores de potencia tan elevados como de 100kW con ciclos combinados en cogeneración de calor y electricidad y además, dicha pila no presentó ninguna apariencia de degradación durante al menos dos años de funcionamiento [10]. En cuanto a otras ventajas, es importante remarcar que los productos resultantes de la reacción son fundamentalmente  $H_2O$  y  $CO_2$  (dependiendo del combustible utilizado) y que los gases eliminados en el proceso poseen un bajo impacto en el medioambiente. Además, el  $CO_2$  resultante puede a su vez hidrogenarse y reciclarse. En cuanto a los problemas que presentan este tipo de pilas, cabe destacar, entre otros, las dificultades relativas a su fabricación, y es que los materiales cerámicos que las constituyen requieren altas temperaturas para su procesado. Además, en algunos casos, el electrolito sólido se trata de fases metaestables que se degradan con cierta facilidad a la

temperatura de trabajo de la pila, afectando así a la estabilidad del mismo. Otras dificultades que se plantean son de compatibilidad química y termomecánica entre los materiales que componen la pila. Así como problemas que puedan surgir en las uniones al trabajar a alta temperatura, y problemas de montaje y transporte de las mismas. Actualmente muchas de las investigaciones se centran en la reducción de costes en sistemas de conversión basados en SOFCs para conseguir desarrollar tecnologías de generación de potencia atractivas para un mercado muy competitivo. En este sentido, hoy en día existen varios diseños de prototipos de SOFC que están siendo investigados, en el marco de nuevos programas de investigación tanto en Europa (*Framework 6*) como en otras potencias mundiales, EEUU (*Solid State Energy Conversión Alliance – SECA-*) y Japón (*New Energy and Industrial Technology Development Organization – NEDO-*). Estos programas no sólo se centran en conseguir reducir los costes sino también en ampliar sus aplicaciones en el sector del transporte, residencial y militar.

A continuación explicaremos más en detalle los principios de operación y funcionamiento de las SOFCs abordando también otros aspectos en cuanto a diseño y fabricación. Por último expondremos una visión actual del desarrollo de las SOFCs.

### **1.2.2. FUNDAMENTOS**

El principio de operación de una pila de combustible de óxido sólido se ilustra en la figura 1.5. En ella se puede observar que la celda consta de dos electrodos porosos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito cerámico denso, que es un conductor iónico a las temperaturas de trabajo comprendidas generalmente entre 600 y 1000°C. La misión del electrolito es la de transportar los iones óxido entre los dos electrodos, como explicaremos más tarde, y debe ser denso e impermeable para impedir el paso del gas y de los electrones entre los electrodos.

El oxidante, generalmente aire o aire enriquecido con oxígeno, se alimenta al cátodo, responsable de la activación del oxígeno gaseoso, y es en la superficie del electrocatalizador catódico donde se produce la reducción del oxígeno con 4 electrones procedentes del circuito de carga externo.



Estos iones liberados se transportan mediante un mecanismo de vacantes a través del electrolito sólido hasta el ánodo y allí se recombinan con el combustible, generalmente hidrógeno, dando lugar a la reacción de oxidación de éste.



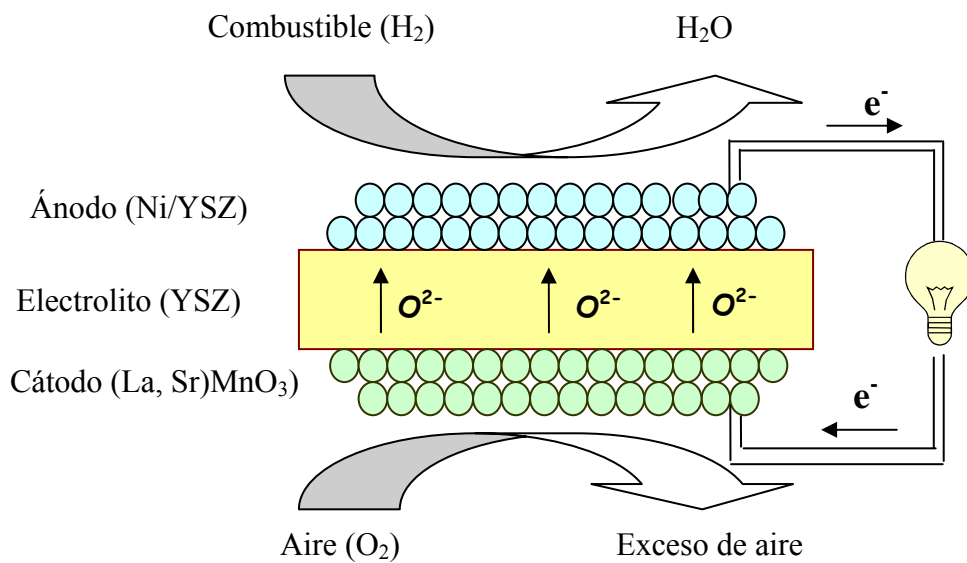
Los electrones liberados en esta reacción se recogen en el circuito externo y este flujo de electrones del ánodo al cátodo es lo que produce directamente la corriente eléctrica.

Se sabe que ambas reacciones electroquímicas tienen lugar en las interfases de los electrodos o también conocidas como capas funcionales de los electrodos, localizadas a una distancia inferior de 10-20  $\mu m$  de la superficie del electrolito [11]. La parte restante de los electrodos actuará como colector de corriente estructural, y debe ser poroso para permitir que el gas llegue a la capa funcional donde se producen las reacciones electroquímicas.

Así pues, la energía electromotriz que hace funcionar el dispositivo viene dada por la ecuación de Nernst y depende de las presiones parciales de oxígeno a uno y otro lado de la pila:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{P_{O_2 \text{cátodo}}}{P_{O_2 \text{ánodo}}} \right] \quad (1.8)$$

Por último, y como ya hemos comentado, es importante destacar que para que el dispositivo sea útil y se obtengan unos valores de potencial y de intensidad de corriente adecuados es necesario combinar varias de éstas celdas en serie y en paralelo, es lo que se denomina *stack*. La unión se consigue por medio del denominado *material de interconexión* o *placas bipolares* que se diseñan de forma que faciliten el transporte de los electrones entre las celdas conectando el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente y separen a su vez el combustible del oxidante.



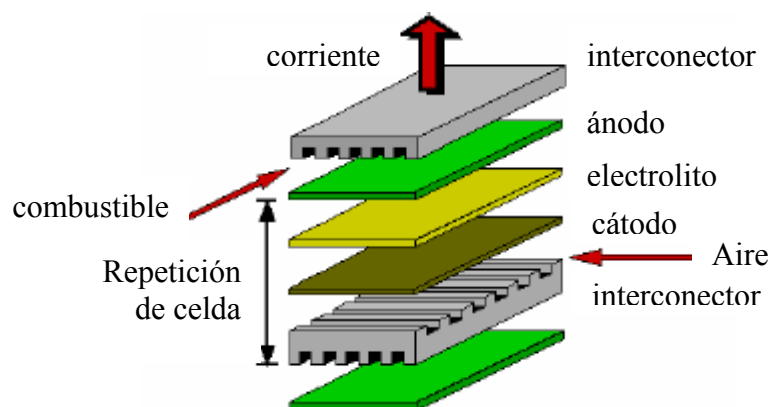
**Figura 1.5.** Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido alimentada con hidrógeno.

### **1.2.3. DISEÑOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE**

La integración del interconector con el resto de los componentes que forman la pila, así como su cierre o sellado, han dado lugar a numerosas configuraciones de diseños variados según cual sea su geometría, densidad de potencia y método de sellado. Se pueden englobar en dos grandes bloques, las de geometría planar y geometría tubular.

#### **1.2.3.1. Diseño planar**

En la figura 1.6 se muestran los componentes de una pila SOFC de geometría planar. Este tipo de configuración es el utilizado por la compañía Sulzer Helxis la cual trabaja en sistemas de cogeneración de electricidad y calor de 1kW para aplicaciones residenciales.



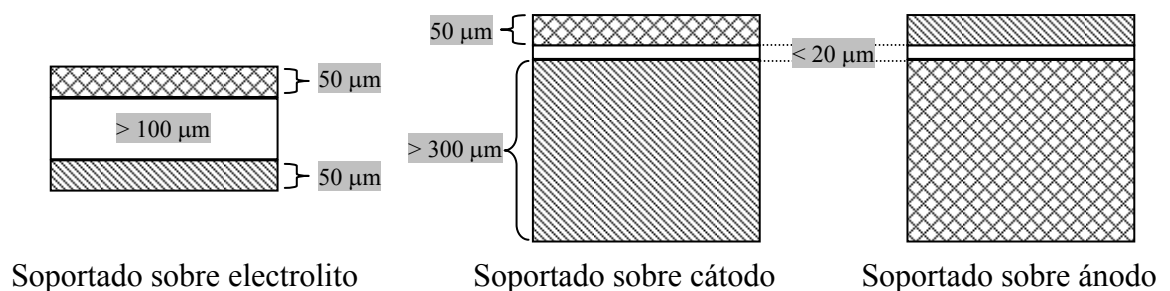
**Figura 1.6.** Configuración planar de una SOFC [12].




En este tipo de diseño los electrodos y el electrolito se configuran como elementos planos y delgados y, es el material de interconexión el que forma los canales por donde circulan los gases. La tendencia actual hacia la configuración en capas más delgadas y los avances tecnológicos en el campo de la cerámica, especialmente en la

síntesis y conformado de polvos finos, han contribuido a incrementar el interés en SOFCs planares.

Se clasifican en dos subgrupos: *auto-soportadas* (uno de los componentes de la celda, generalmente el más grueso, actúa como soporte) y soportadas externamente (la celda es configurada en capas finas sobre el interconector o un sustrato poroso). Los diversos tipos de configuraciones que pueden existir dentro de las planares *auto-soportadas* están esquematizadas en la figura 1.7. Los aspectos de cada configuración se resumen en la tabla 1.1.

Los diseños planares permiten obtener densidades de potencia por unidad de volumen tan elevadas como de  $1 \text{ MW/m}^3$ . En su fabricación se pueden utilizar técnicas de procesamiento convencionales no costosas tales como el colaje en cinta o la deposición química y el control de calidad se simplifica muchísimo en cuanto a que la fabricación de cada componente se realiza de forma individual. Sin embargo, presentan algunas desventajas que deben tenerse en cuenta como es la dificultad del sellado en los bordes de la celda y el control de los gradientes de temperatura que pueden provocar su rotura.

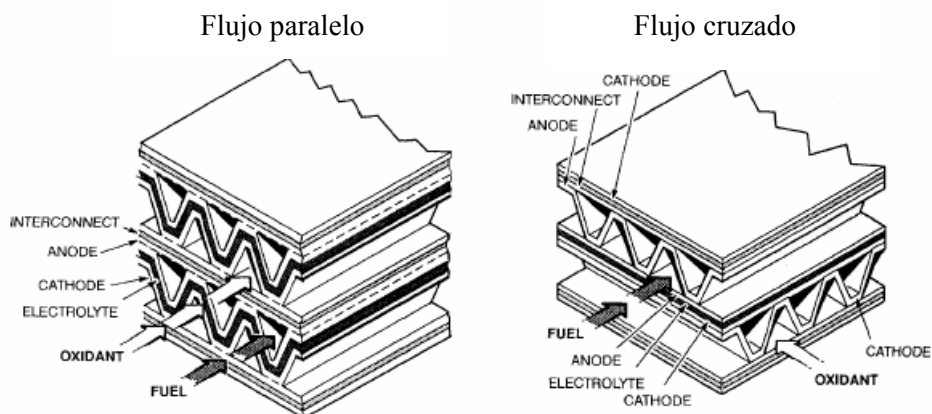


**Figura 1.7.** Tipos de configuraciones planares [10], donde el electrolito es , el cátodo es , y el ánodo es .

**Tabla 1.1.** Aspectos de las diversas configuraciones planares [10].

	Configuración	Ventajas	Desventajas
<b>Auto-soportadas</b>	Soportadas sobre el electrolito ( $>100\ \mu\text{m}$ )	- Soporte estructural más fuerte por electrolito denso. - Menor susceptibilidad a la reoxidación del ánodo.	- Mayor resistencia eléctrica debido a la baja conductividad del electrolito. - Necesidad de altas temperaturas para minimizar pérdidas óhmicas.
	Soportadas sobre el ánodo ( $5\text{-}20\ \mu\text{m}$ )	- Alta conductividad. - Temperaturas más bajas al utilizar electrolito delgado.	- Reoxidación del ánodo. - Transporte de masa limitado debido al espesor del ánodo.
	Soportadas sobre el cátodo ( $5\text{-}20\ \mu\text{m}$ )	- No hay oxidación. - Temperaturas más bajas al utilizar electrolito delgado.	- Baja conductividad. - Transporte de masa limitado debido al espesor del cátodo.
<b>Soportadas externamente</b>	Soportadas sobre el interconector	- Temperaturas más bajas al utilizar espesores delgados de los componentes. - Estructura más fuerte.	- Oxidación del interconector. - Limitación en el diseño del flujo del gas.
	Soportadas sobre sustrato metálico poroso	- Temperaturas más bajas al utilizar espesores delgados de los componentes.	- Diseño más complejo al añadir un nuevo material. - Dificultad de integración del soporte con la celda.

Una variante dentro de la configuración planar es el diseño monolítico, desarrollado por *Allied Signal Aerospace*. Se caracteriza porque la triple capa ánodo/electrolito/cátodo está “corrugada” en forma de zig-zag y unida a tricapas idénticas por medio del material de interconexión. Esta estructura conlleva una serie de túneles o canales por los que circulan los gases combustible y oxidante en direcciones o bien paralela o bien perpendicular, como se ilustra en la figura 1.8. Las mayores diferencias entre las dos configuraciones son la densidad de corriente y la manipulación del gas.



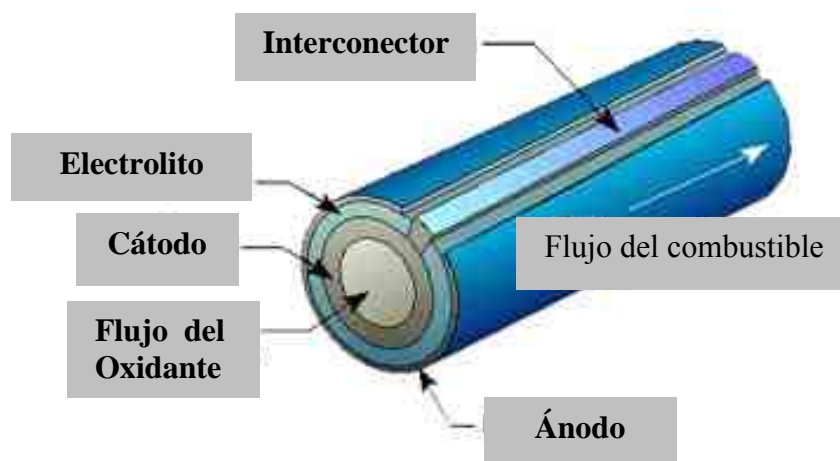
**Figura 1.8.** Configuración de flujo paralelo y cruzado.



### 1.2.3.2. Diseño tubular

La geometría tubular comporta el depósito de los componentes de la pila de combustible en finas capas sobre un tubo cerámico, como se ilustra en la figura 1.9. Este diseño es el empleado en los sistemas desarrollados por *Siemens Westinghouse Power Corporation*.

Inicialmente el tubo cerámico estaba constituido por el electrolito de circonita estabilizada con calcia sobre el que se depositaban el ánodo y el cátodo. Posteriormente se modificó de modo que el soporte tubular estaba constituido por un tubo poroso de manganita de lantano (cátodo), sobre el que se depositaba el electrolito, el ánodo y el interconector.



**Figura 1.9.** Configuración de una SOFC tubular [13].

Dentro del diseño tubular están las pilas convencionales, que utilizan tubos de diámetros superiores a 15  $\mu\text{m}$ , y las microtubulares que utilizan tubos de diámetros comprendidos entre 1-5  $\mu\text{m}$  y espesores entre 100 y 200  $\mu\text{m}$  [14].

Las ventajas principales de las pilas microtubulares frente a las tubulares convencionales son en primer lugar, la mayor densidad de potencia por unidad de

volumen y en segundo lugar que poseen una mayor resistencia al choque térmico. Son especialmente idóneas para sistemas de baja potencia y rápida respuesta, ya que su tiempo de puesta a punto es reducido.

Por el contrario, las tubulares convencionales son las que presentan, hasta la fecha, los mejores resultados en cuanto a resistencia, además de las ventajas que presentan al no necesitar el sellado. Entre sus desventajas, su densidad de potencia es menor comparada con otros diseños y los procesos de fabricación de las finas capas son más costosos lo que conlleva a la fabricación de diseños muy voluminosos y que por lo tanto requieren una puesta a punto más lenta.

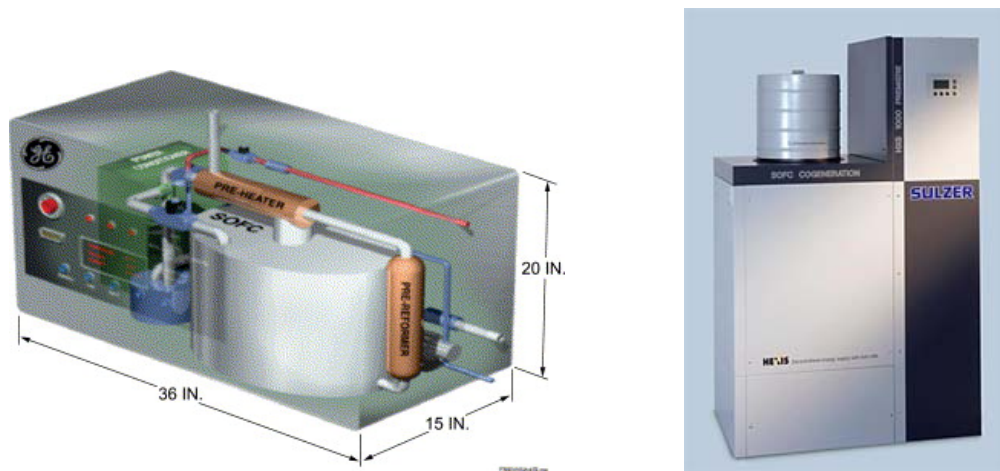
#### **1.2.4. APLICACIONES**

Las SOFCs son el único tipo de pilas que tienen el rango de potencial suficiente como para ser integrado en un campo de aplicaciones tan amplio, desde dispositivos portátiles (sistemas de 20W) hasta plantas de generación de energía (sistemas de 100-500 kW). En ocasiones también pueden estar integradas con una turbina de gas para dar sistemas híbridos presurizados de varios cientos de kW o incluso multi-MW. A continuación expondremos algunos de estos sistemas [14]:

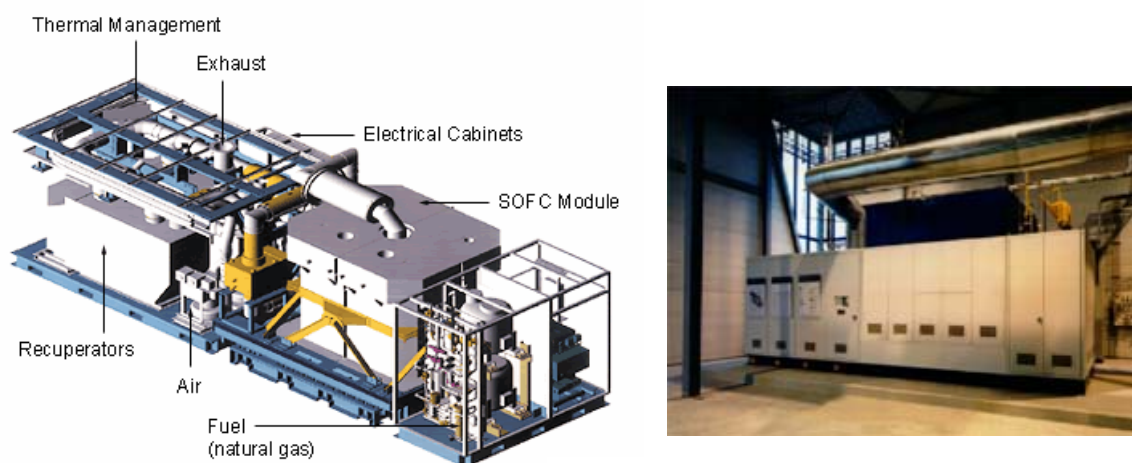
1. Sistema portátil de 20W. El sistema es una unidad integrada térmicamente que incluye una SOFC operando sobre combustible diesel (JP-8). Este sistema pesa poco más de medio kilo y está diseñado para producir 20W de potencia a un voltaje de 12 V en corriente continua.
2. Sistemas de kW. Para uso en aplicaciones estacionarias. El sistema consta de todos los componentes requeridos en una SOFC, incluyendo el apilamiento de celdas, subsistemas de procesamiento del combustible, subsistemas de suministro de combustible y oxidante, subsistema de aislamiento térmico, y varios dispositivos de

control. Un sistema parecido a este también ha sido desarrollado para su uso en unidades de potencia auxiliares (APUs). (Figura 1.10).

3. Sistemas SOFC en cogeneración de calor y electricidad (100-250 kW). Hoy en día ya han sido construidos y puestos en marcha varios sistemas CHP de estas características. En efecto, una unidad de 100 kW trabajó durante más de 20000 horas a 110 kW en AC y con una eficiencia eléctrica del 46%. (Figura 1.11).



**Figura 1.10.** Concepto del sistema SOFC de 5 kW (izquierda) y sistema SOFC de 1 kW para aplicaciones residenciales de la firma Sulzer Hexis (derecha).



**Figura 1.11.** Componentes principales del sistema SOFC de 100 kW (izquierda) y un sistema SOFC en cogeneración de 100 kW de la firma Siemens-Westinghouse) instalado en Arnhem, Holanda (derecha).

4. Sistemas híbridos multi-MW SOFC/turbina de gas. Las SOFCs pueden integrarse con turbinas de gas para generar sistemas híbridos con eficiencias superiores al 70% y potencias de multi-MW. En este sistema híbrido, el combustible residual procedente de la pila es quemado por la turbina de gas para producir una energía adicional.

#### **1.2.5. PANORAMA MÁS RECIENTE [10]**

En la década de los 60 el diseño de las pilas de combustible de óxido sólido se basaba en un diseño planar, sin embargo a principio de los años 70 el concepto de diseño de estas pilas dio un giro brusco gracias a Isenberg con el desarrollo del método de *Deposición Electroquímica en fase Vapor* (EVD) y a los proyectos iniciados por *Westinghouse* y basados en la aplicación de este método para cerrar perfectamente los poros del electrolito y de los interconectores. Dicho diseño se basaba en celdas tubulares eléctricamente interconectadas por óxidos y conductores metálicos dúctiles y permitió obtener en 1986 el primer generador SOFC de 5kW con 324 celdas, y un sistema de potencia SOFC de 100 kW con 1152 celdas, instalado en Arnhem (Holanda) en 1998 y que sigue operativo a día de hoy.

A pesar de que las SOFCs de geometría tubular son más estables que las de geometría planar desde el punto de vista tanto térmico como mecánico, las nuevas tecnologías presentes (colaje en cinta, deposición química, deposición por plasma...) permitían rebajar los costes de producción de las pilas planares. De este modo, durante los años 80 y 90 se desarrollaron muchos sistemas SOFCs basados en la geometría planar y en 1983 se realizó el primer intento de fabricación y cosinterización de stacks monolíticos por el *Argonne National Laboratory*. Pronto surgieron también diversos diseños para la disposición de stacks en el diseño planar. En el año 2000, un sistema

SOFC de geometría planar y soportado en el electrolito, de 25 kW de potencia con 3840 monoceldas y para su utilización con gas natural, fue desarrollado por *Ceramic Fuel Cels Ltd en Australia*.

En los últimos tiempos se están produciendo nuevos avances en sistemas SOFC, los cuales engloban desde la posibilidad del reformado interno del gas natural en el ánodo, hasta el desarrollo del concepto *HEXIS* con stacks de celdas circulares interconectadas mediante placas de aleaciones de cromo, sin olvidar el desarrollo de pilas microtubulares de gran resistencia al choque térmico y rápidas de conectar o el diseño de plantas híbridas SOFC/turbina de gases de alta eficiencia.

Hoy en día, además del estudio de los sistemas anteriormente comentados, la mayoría de las investigaciones que se llevan a cabo están centradas en conseguir sistemas SOFC más estables mediante la reducción de la temperatura de trabajo de la pila a 700-850°C. Para ello, es necesaria la búsqueda de nuevos conductores iónicos que mejoren la conductividad del electrolito a temperaturas más bajas, como es el caso de los electrolitos basados en ceria dopada. En este aspecto, Steele [15] ha propuesto recientemente que la temperatura óptima de trabajo para pilas cuyo electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  posee un espesor de 25  $\mu\text{m}$  es de 500°C.

## **1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES EN SOFC**

### **1.3.1. INTRODUCCIÓN**

La necesidad de una elevada temperatura de trabajo en este tipo de pilas se debe en parte a la baja conductividad iónica del electrolito a temperaturas inferiores. Este hecho, combinado con la naturaleza multi-componente de la pila y la necesidad de un elevado tiempo de vida estimado para la pila, restringe el abanico de materiales a

utilizar. Además, a la hora de escoger los materiales hemos de tener en cuenta las consecuencias de su procesado a elevada temperatura y el efecto sobre estos de ambientes oxidantes o reductores. De esta forma, además de los requisitos específicos para cada material que veremos a continuación se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Los componentes estructurales (de soporte) deben poseer valores de tensión de fractura, tenacidad y resistencia al choque térmico razonables.
- La selección de los componentes y los métodos de fabricación debe ser tal que minimice los costes totales.
- Las etapas del procesamiento de los distintos componentes, deben de realizarse de tal forma que no afecten a los componentes ya fabricados.

### **1.3.2. ELECTROLITO**

Para el buen funcionamiento de la celda, el electrolito debe presentar una alta conductividad de iones oxígeno a la temperatura de trabajo de la celda, con un número de transporte de iones oxígeno próximo a la unidad y un número de transporte de electrones lo más próximo a cero, y permanecer en estas condiciones tanto en atmósfera oxidante como reductora. La presencia de conducción electrónica, aunque deseable en otros componentes de la pila como los ánodos y cátodos, es perjudicial en el electrolito porque genera fugas, disminuyendo el voltaje de la pila y consumiendo un porcentaje del combustible. Además, para que un conductor iónico cerámico pueda ser utilizado como electrolito sólido en SOFC debe cumplir las siguientes condiciones:

1. Debe ser estable ante ciclos térmicos, lo que implica que el material debe estar constituido de una fase tal que sea estable en un amplio margen de temperaturas, que no se degrade con el tiempo y tenga buen comportamiento frente a choques térmicos.

2. Debe ser un material con una elevada densidad para impedir la permeación del gas de un lado a otro y así asegurar la estanqueidad del sistema.
3. Debe poseer un coeficiente de expansión térmica semejante a los de los electrodos para asegurar una buena adherencia de los componentes de la SOFC.
4. Por último debe ser un material uniforme y lo más delgado posible para minimizar las pérdidas óhmicas.

A continuación haremos una breve descripción de las propiedades que caracterizan a estos materiales.

#### **1.3.2.1. Conductividad eléctrica**

Los conductores de tipo iónico presentan una conductividad muy baja si se compara con la de los metales o semiconductores. Además, su conductividad iónica tiene una fuerte dependencia, de tipo exponencial, con la temperatura, que para el caso que nos ocupa de electrolitos cristalizados la relación es del tipo Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (1.9)$$

en donde  $\sigma$  es la conductividad específica,  $\sigma_0$  es el término pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en la escala Kelvin. Se observa que la energía de activación debe presentar valores pequeños para obtener valores de conductividad altos.

En el caso de un electrolito sólido es la existencia de defectos en la red la que determina que se pueda realizar el desplazamiento de los iones a través de ella. La naturaleza y concentración de defectos en una red viene determinada por la temperatura,

potencial químico de los constituyentes de base electrolito, el contenido de dopante y la estructura de la fase. Así pues, la conductividad iónica de un electrolito puede ser mejorada introduciendo un dopante aceptor y en consecuencia generando vacantes de oxígeno [16].

### **1.3.2.2. Rango electrolítico**

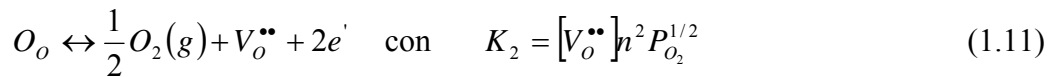
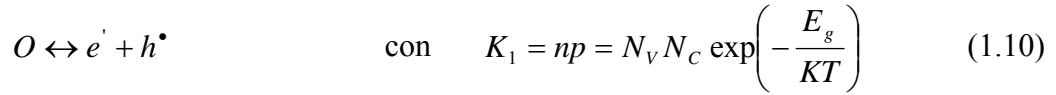
Además de una alta conductividad iónica, es importante que el electrolito posea un amplio rango de estabilidad química frente a presiones parciales de oxígeno.

El número de transporte ( $t_{\text{ion}}$ =cociente entre la participación iónica y electrónica en la conductividad del material) es la variable que permite definir el dominio electrolítico de un material, entendiendo por éste el margen en el que el número de transporte iónico es superior al 0.99. Los electrolitos sólidos en este dominio electrolítico satisfacen la ley de Nernst y la de Faraday. La mayor o menor amplitud de este dominio es una función de la temperatura, concentración de dopante y potencial químico de los constituyentes del material.

La extensión del dominio electrolítico en los materiales de tipo oxídico (circonas estabilizadas con Ca, Y, Yb, etc. o ceria dopada), está limitada por la aparición de conducción electrónica cuyo tipo (n ó p) está ligada a la naturaleza del óxido dopante y al valor del potencial químico del oxígeno en equilibrio con la fase. Explicaremos esto más detalladamente. Siendo los iones oxígeno móviles, a altas temperaturas el electrolito puede intercambiar rápidamente  $\text{O}_2$  con la atmósfera circundante hasta establecer el equilibrio termodinámico. La variación en la concentración de  $\text{O}^{2-}$  va acompañada de los defectos electrolíticos necesarios para compensar la carga, electrones o huecos. Simultáneamente, electrones y huecos pueden generarse



térmicamente a través de excitaciones en el gap. Si suponemos que los defectos dominantes son vacantes de oxígeno, electrones y huecos, como es en el caso de los óxidos con estructura fluorita, el equilibrio se puede expresar con las reacciones:



Estos nuevos defectos provocan transporte de carga, de modo que ahora la conductividad contiene términos iónico, de electrones y de huecos, con expresiones del tipo:

$$\sigma_i = \sigma_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1.12)$$

$$\sigma_n = \sigma_n^0 P_{O_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (1.13)$$

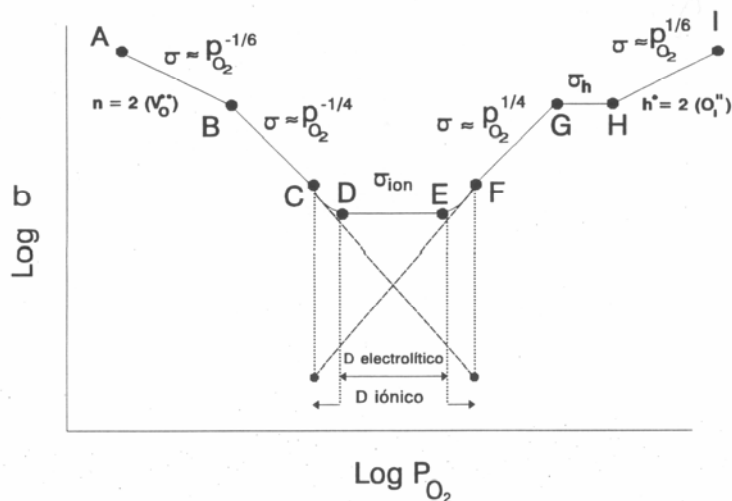
$$\sigma_p = \sigma_p^0 P_{O_2}^{1/4} \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \quad (1.14)$$

Dichas expresiones permiten distinguir el origen de la conducción a partir de su dependencia con la presión parcial de oxígeno.

En la figura 1.12 se representa un diagrama clásico de la dependencia de la conductividad con la presión parcial de oxígeno para el caso de un material de tipo oxidico.

En la región de presiones parciales de oxígeno muy bajas (tramo AB), aquí es significativa y mayoritaria la presencia de electrones. El número de transporte

electrónico es próximo a la unidad, la movilidad de los electrones son dos o tres órdenes de magnitud superiores a las de las vacantes. Por lo tanto, debido al exceso de electrones, el electrolito se comporta como un semiconductor electrónico *tipo n* y no es apto como electrolito para una SOFC. En el tramo BC, o de presiones parciales de oxígeno intermedias, siguen existiendo electrones libres, el electrolito puede considerarse como un semiconductor *tipo n* aunque puede haber una importante contribución de la conductividad iónica de las vacantes aniónicas. Existen unas regiones (CD y EF) donde el material se comporta como un conductor mixto, iónico y electrónico. Los puntos de corte de los tramos BC y GF indican los límites del dominio iónico.



**Figura 1.12.** Tipo de conducción frente a la presión parcial de oxígeno.

A muy altas presiones parciales de oxígeno (tramo HI), la concentración de huecos electrónicos es dos veces la concentración de iones oxígeno. El electrolito aquí es un semiconductor puro *tipo p*. En el tramo GH, o de presiones parciales de oxígeno altas, predomina la conducción por huecos y a presiones parciales intermedias (tramos

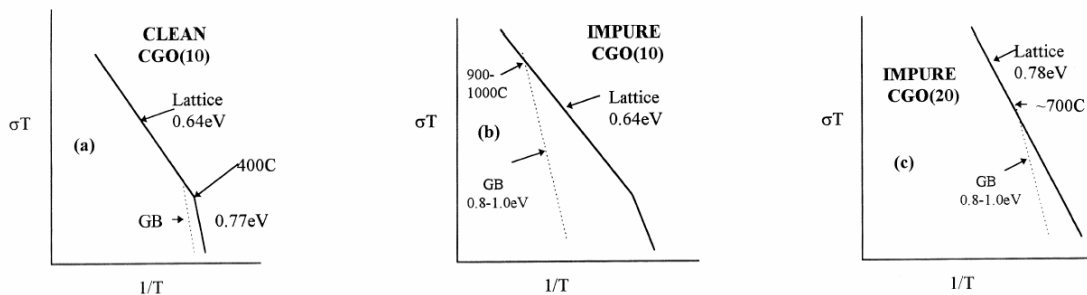
FG), la concentración de vacantes se iguala a la de huecos, siendo la conducción por huecos electrónicos  $h$ , y por lo tanto, el electrolito es un semiconductor *tipo p*.

Finalmente, existe una región (DE) conocida como dominio electrolítico, donde la conductividad, que es independiente de la presión parcial de oxígeno, es puramente iónica y el valor del transporte iónico es la unidad.

### 1.3.2.3. Microestructura

Está bien establecido que la conductividad iónica de los materiales cerámicos policristalinos dependen de su microestructura, especialmente de los bordes de grano. El efecto del borde de grano sobre la conductividad se debe principalmente a la presencia de impurezas o segundas fases, presentes por los materiales de partida y/o por el propio proceso de fabricación. Las impurezas tienden a segregarse en los bordes de grano y en la superficie externa durante el procesamiento y subsiguiente tratamiento térmico del material cerámico [17]. Así pues, la región del borde de grano posee, generalmente, una conductividad iónica inferior a la de interior de grano.

A altas temperaturas, los bordes de grano tienen poca influencia especialmente cuando las muestras no presentan una cantidad significativa de impurezas, en cuyo caso la resistencia del borde de grano puede ser despreciable. (Figura 1.13).

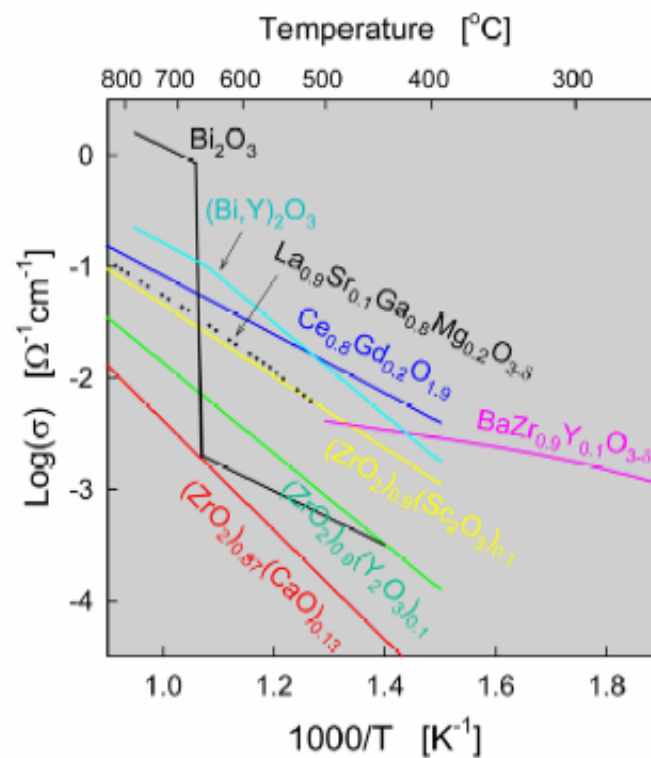


**Figura 1.13.** Relación esquemática  $\sigma T$  vs.  $1/T$  para las contribuciones de interior y de borde de grano [15].

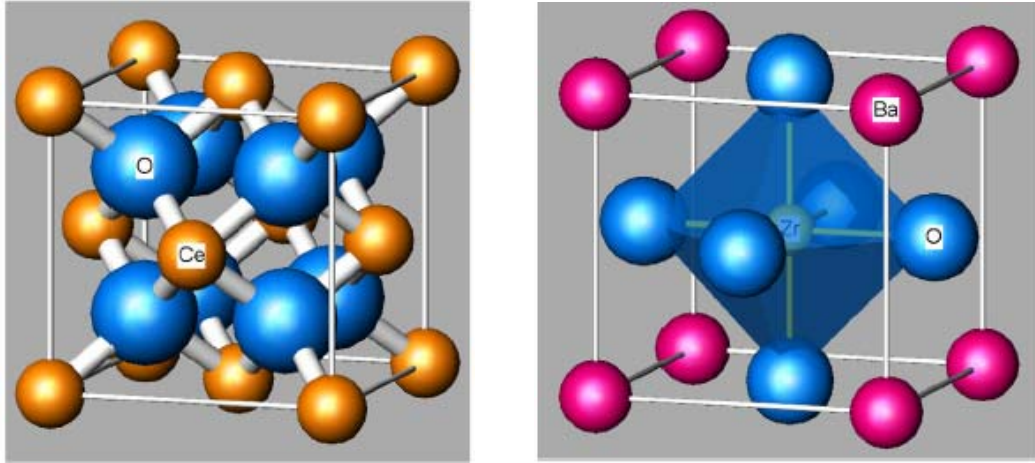
Por lo tanto, se puede concluir que la microestructura juega un papel de primer orden en las propiedades eléctricas del electrolito.

#### 1.3.2.4. Electrolitos más utilizados

Los materiales que se emplean como electrolitos son conductores iónicos basados en óxidos, los cuales se recogen en la gráfica de la figura 1.14. La mayoría presentan estructuras del tipo fluorita (figura 1.15.a), como son los óxidos de circonio, cerio o gadolinio, todos ellos dopados. También pueden presentar estructura de tipo perovskita (figura 1.15.b) como por ejemplo los basados en  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaGaO}_3$  o  $\text{BaZrO}_3$ .



**Figura 1.14.** Valores de conductividad en función de la temperatura para los distintos materiales que pueden emplearse como electrolitos SOFC [18].



**Figura 1.15.** Estructura cristalina tipo fluorita ( $AO_2$ ) (izquierda) y estructura cristalina tipo perovskita ( $ABO_3$ ) (derecha) [18].

Hasta ahora, el material más empleado como electrolito en las SOFC es la circona ( $ZrO_2$ ) estabilizada en fase cúbica (CSZ). Generalmente se estabiliza con itria ( $Y_2O_3$ ) por su bajo precio y alta disponibilidad, y se conoce comúnmente como YSZ. Este material posee una conductividad de iones oxígeno apropiada en un rango de temperaturas de entre 800-1000°C y además exhibe una estabilidad adecuada en ambas atmósferas. Las propiedades de la circona estabilizada han sido ampliamente estudiadas [19, 20].

La circona pura a temperatura ambiente presenta una estructura cristalina monoclinica ( $m$ ), sin embargo no sirve como electrolito ya que su conductividad iónica es demasiado baja. Por encima de 1170°C la estructura monoclinica se transforma en tetragonal ( $t$ ) y por encima de 2370°C aparece la estructura cúbica ( $c$ ) tipo fluorita. Con la adición de diversos óxidos estabilizadores se puede formar la estructura cúbica de tipo fluorita desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión, y al mismo tiempo, se incrementa la concentración en vacantes de oxígeno [21-23]. Estas vacantes de oxígeno en la estructura cristalina son los defectos puntuales dominantes y responsables

de la conducción iónica, permitiendo el uso de la circonita estabilizada como electrolito en aplicaciones SOFC. Los óxidos dopantes más empleados son CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y ciertos óxidos de tierras raras como Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La estabilización de la circonita se lleva a cabo por sustitución directa de cationes divalentes o trivalentes de tamaño apropiado por el catión patrón en la red, Zr<sup>4+</sup>. Usando la notación de Kröger-Vink [24] la reacción de sustitución para la estabilización con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede expresarse:



Por cada molécula de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introducida en la red de la circonita se genera una vacante de oxígeno, y son éstas las que, siendo móviles dentro de la estructura cristalina, producen la conducción iónica. Así pues, el valor de la conductividad eléctrica va a depender del número de vacantes de oxígeno, o lo que es lo mismo, dependerá de la concentración del dopante. Sin embargo, existe una concentración de dopante crítica a partir de la cual la conductividad disminuye. Este hecho parece ser debido a la existencia de una perturbación en la interacción electrostática y elástica entre los iones que forman el cristal, haciéndose más simétrica la estructura cristalina, con una ordenación de defectos o agrupamiento de vacantes con la formación de clusters que se oponen al movimiento de los iones oxígeno [25].

Otros materiales también utilizados como electrolito sólido, son los compuestos de estructura tipo fluorita pertenecientes a la familia de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde (Ln=Y, Er, etc.). Estos materiales presentan una conductividad muy alta, como consecuencia de su estructura cristalina, muy deficiente en oxígeno. Un 25% de las posiciones aniónicas desocupadas (vacantes) hacen que la movilidad de los iones óxido O<sup>2-</sup> sea tal que a temperaturas relativamente bajas tiene ya la conductividad deseada para un electrolito en pilas SOFC. Sin embargo, el problema que presentan estos materiales es que en las

condiciones de trabajo de la pila, es decir, en atmósferas pobres en oxígeno, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se reduce fácilmente y además, la fase tipo fluorita cúbica es inestable a largo plazo [26, 27].

En cuanto a los electrolitos óptimos para pilas SOFC de temperatura intermedia (600-800°C), los más utilizados son los basados en ceria dopada. Estos serán descritos más en detalle posteriormente, al ser parte fundamental del trabajo de esta tesis.

Por último, los óxidos conductores basados en perovskitas pueden ser usados como electrolitos en un rango de temperaturas intermedias. El primero en utilizarlos fue Iwahara y col. [28], que empleó  $\text{BaCeO}_3$  dopado con otros óxidos de tierras raras para sustituir parte del cerio. El mejor candidato parece ser el  $\text{LaGaO}_3$  dopado con Sr en posiciones A y/o Mg en posiciones B. La sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  provoca la formación de vacantes de oxígeno y en consecuencia, la conductividad del ión óxido incrementa. Sin embargo, debido a la baja solubilidad de Sr en la red  $\text{LaGaO}_3$ , existe una concentración límite, 10% mol de Sr, por encima de la cual se forman fases secundarias no deseadas,  $\text{SrGaO}_3$  o  $\text{La}_2\text{SrO}_7$ . También se pueden crear vacantes de oxígeno dopando con un catión aliovalente que sustituye al Ga en la red. Esta sustitución no sólo mejora la conductividad iónica del material sino que además amplía el rango de solubilidad sólida del catión que sustituye al La en la red, hecho que fue confirmado con los trabajos reportados por Majewski y col. [29]. Estudios como el de Ishihara y col. [30] confirman que la composición  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) es la que presenta una conductividad iónica superior. Otra posibilidad es el  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  dopado con Ce o La, o los basados en el  $\text{BaZrO}_3$ . Pero a día de hoy, para que su uso como electrolitos SOFCs sea factible, se requiere una clara mejora en la estabilidad química de todas estas perovskitas, así como una optimización en las técnicas de preparación de capas.

### **1.3.3. CÁTODO**

Las características específicas del cátodo son las que se resumen a continuación:

1. Debe poseer una elevada conducción electrónica que evite elevados sobrepotenciales en el cátodo.
2. Igualmente, la conducción iónica debe ser adecuada, para poder hacer llegar los iones óxido  $O^{2-}$ , producidos en la semirreacción de reducción, a la superficie del electrolito.
3. Es necesario que posea una microestructura porosa, que permita el transporte rápido del oxígeno a los centros activos, sin problemas de transferencia de materia por difusión.
4. Debe poseer una alta actividad electrocatalítica hacia la reducción del oxígeno gaseoso.
5. La compatibilidad termomecánica y química con el electrolito y el interconector resulta crucial para alargar el tiempo de vida estimado para la celda.
6. Estables a altas temperaturas y a los sucesivos ciclos térmicos de encendido, apagado y variación local de las condiciones de trabajo.
7. Soportar las condiciones oxidantes extremas que se da en el entorno catódico.

Los primeros electrocatalizadores utilizados en prototipos de laboratorio de pilas SOFC en la década de los 60 fueron a base de platino poroso. Sin embargo, se trataba de un material muy costoso y además, dado que los componentes de la pila son de una naturaleza cerámica, especialmente el electrolito, en los años 70 se tendió a sustituir este electrodo metálico por otro cerámico. Dicho electrodo consistía en circonita impregnada con óxido de praseodimio, a la que se agregaba una capa activa de SnO dopado con  $In_2O_3$ . Posteriormente se propusieron varios óxidos dopados y óxidos mixtos como



cátodos [31, 32]; como por ejemplo  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  dopado con Li,  $\text{ZnO}$  dopado, titanía-circonia estabilizada con itria, etc., sin embargo presentaban desajustes en los coeficientes de expansión térmica respecto a los restantes componentes de la pila o su conductividad era insuficiente.

Uno de los materiales con mejores prestaciones y por tanto más estudiados son las manganitas de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ) dopadas con alcalinotérreos y/o elementos de tierras raras [18, 33, 34]. Destaca su estabilidad química y compatibilidad termomecánica con la circona estabilizada con itria (electrolito habitual de las SOFC de alta temperatura). Dicha manganita es un óxido semiconductor cuya estructura cristalina pertenece a la familia de las perovskitas (figura 1.13.b) y presenta conductividad electrónica de *tipo p* [35, 36] debido a los cambios de valencia en el manganeso. Generalmente, se dopa con cationes de menor valencia, como el  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  [37-39], o por otros cationes alcalinos o de tierras raras que incrementen la conductividad electrónica.

De las manganitas de lantano modificadas, la más usual es la de estroncio, ya que este catión tiene un tamaño muy similar al del lantano permitiendo una fácil sustitución:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.10-0.50$ ). Además, cuando el ion  $\text{La}^{3+}$  se sustituye por  $\text{Sr}^{2+}$ , se forma un hueco electrónico en el sitio de  $\text{Mn}^{3+}$  para mantener la neutralidad eléctrica, con lo que se produce un incremento en el valor de la conductividad eléctrica debido al incremento de iones  $\text{Mn}^{4+}$  [40, 41]:



La química de defectos, conductividad electrónica y la polarización catódica asociada a estos materiales ha sido estudiada en detalle [34, 42]. Sin embargo, este tipo de estructuras presenta algunos problemas cuando se usan en una pila SOFC [43-45].

1. A alta temperatura, se producen reacciones interfaciales con el electrolito YSZ, dando lugar a la formación de una fase aislante de pirocloro de lantano y circonio,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , en la interfase electrodo-electrolito.
2. Al aumentar el contenido de estroncio con el fin de aumentar la conductividad electrónica, se forma una fase aislante  $\text{SrZrO}_3$ , que también se produce al elevar la temperatura por reacción interfacial con el electrolito YSZ.

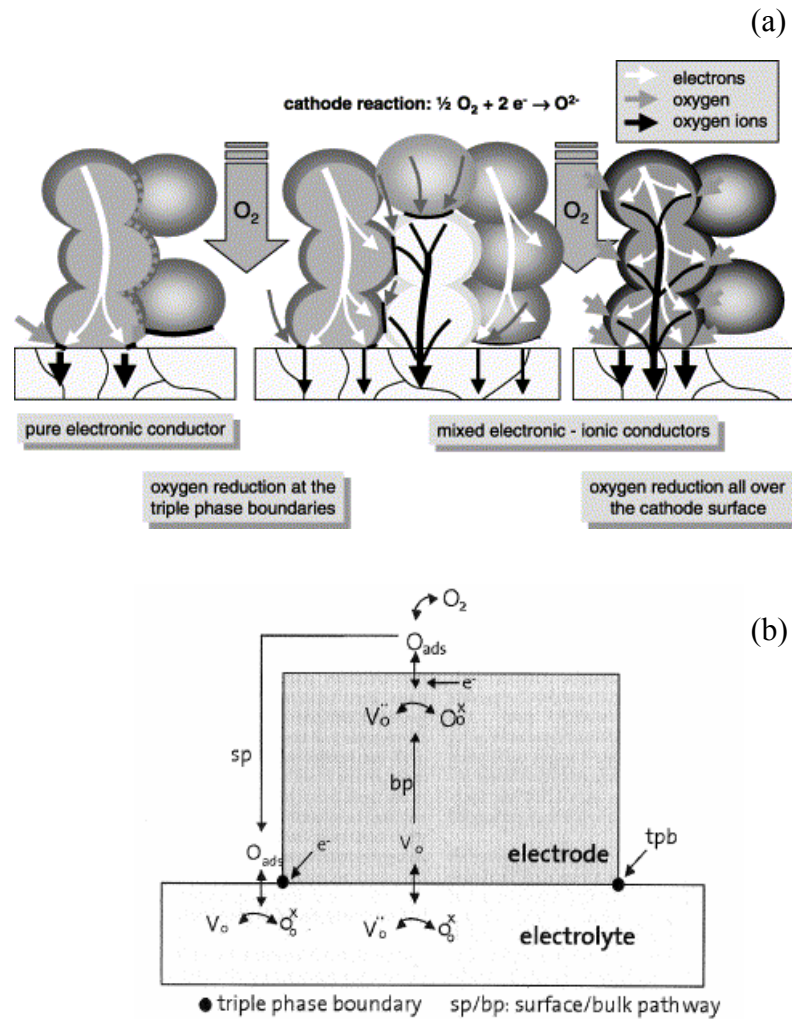
Como consecuencia de la presencia de esas fases, el electrodo y el electrolito se aíslan entre sí, cortando el circuito interno de la pila y haciendo que baje su eficacia rápidamente.

3. Al sustituir un catión trivalente por otro divalente, la estructura tiene que readaptarse para mantener la neutralidad eléctrica. Aunque en el caso de las manganitas de lantano el mecanismo no está del todo claro, sí que hay evidencias experimentales de que la introducción de estroncio no incrementa el número de vacantes de oxígeno, sino que produce la oxidación del manganeso. Por lo que no existe prácticamente conducción iónica. Por tanto, la reducción del oxígeno se debe producir en los sitios activos del electrodo que se encuentran en la interfase electrodo-electrolito-aire (TPB) [46, 47], para que el ión óxido formado pueda ser captado directamente por el electrolito. Esto hace que la mayor parte del electrodo no sea activo.

Para corregir este problema de una conducción mixta muy baja se puede recurrir a dos soluciones:

- a. Incluir en la estructura del electrodo una segunda fase cristalina que sí sea conductora iónica, de manera que toda la masa del electrocatalizador sea activa [33].
- b. Dopar el electrocatalizador LSM con iones que den lugar a vacantes de oxígeno, aumentando la conductividad iónica, como por ejemplo  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (LSMC)

[48]. A estos cátodos se les denomina conductores mixtos y las diferencias en el mecanismo de conducción entre éstos, los composites y los puros electrónicos se pueden observar en la figura 1.16.a. Así mismo, en la figura 1.16.b se ilustra de forma más detalla cómo tiene lugar la reducción del oxígeno en el caso de un conductor mixto.



**Figura 1.16.** (a) Mecanismos de reducción del oxígeno en un conductor electrónico puro, composite y conductor mixto [49], y (b) representación esquemática de la reducción del oxígeno en un conductor mixto [33].

Ambos métodos, aunque aumentan la conductividad iónica del electrodo y el área efectiva de activación del oxígeno, no permiten bajar la temperatura por debajo de 800°C manteniendo niveles de actividad adecuados.

Debido al avance de la tecnología en la fabricación de componentes y a la introducción de nuevos materiales como electrolito, las posibilidades para el uso de nuevos sistemas que sean activos como cátodo se ha ampliado enormemente. Otros materiales empleados como cátodos son las cobaltitas [6] y las ferritas [33]. Una alternativa eficaz es la utilización de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF) en SOFC de temperatura intermedia. Se trata de un conductor mixto muy prometedor [50-54], con una conductividad eléctrica superior a la LSM y además con una alta conductividad iónica.

### **1.3.4. ÁNODO**

El papel del ánodo en una pila SOFC es proporcionar al combustible los centros activos (TPB) necesarios para que la reacción electroquímica tenga lugar, así como transportar los electrones desde los TPB hasta el circuito externo.

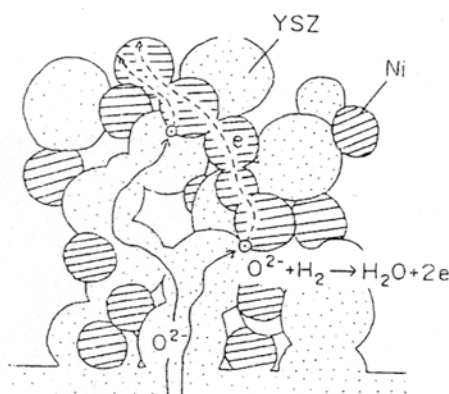
Por lo tanto, el ánodo debe combinar una alta actividad catalítica hacia la oxidación del combustible con una buena conductividad electrónica bajo las condiciones de trabajo de la pila. Las propiedades catalíticas del ánodo son necesarias en la cinética de oxidación del combustible cuando se recombina con los iones óxido procedentes del cátodo a través del electrolito. La conductividad iónica permite al ánodo distribuir los iones óxido a lo largo de una amplia región en la interfase ánodo/electrolito, y la conductividad electrónica es necesaria para transportar los electrones resultantes de la reacción electroquímica hasta el circuito externo.

El material que actúa como ánodo debe mantener su estabilidad química, térmica y mecánica a elevadas temperaturas y bajo un entorno fuertemente reductor. Además, en estas condiciones debe ser compatible con el electrolito y con el interconector al menos durante el tiempo de vida estimado para la celda. Así mismo, debe presentar una porosidad elevada, al menos comprendida entre 20-50% en vol., para facilitar el paso del gas hacia el electrodo y poseer un coeficiente de expansión térmica (CET) similar al del electrolito y al de los demás elementos que constituyen la pila, para así evitar posibles tensiones que originen incluso grietas durante el proceso de calentamiento o enfriamiento de la pila.

Referente a los materiales que puedan cumplir esta función, la existencia de atmósferas reductoras descarta el uso de óxidos conductores cerámicos utilizados en el cátodo. En cuanto metales, como el Ni, Co y metales nobles, se descartan por poseer valores de coeficientes de expansión térmica muy diferentes a los de los electrolitos normalmente utilizados, lo que implica un mal acoplamiento termomecánico.

En este sentido, la incorporación de un cerámico al ánodo, resolvería este problema. Así pues, el material más utilizado como ánodo es un composite poroso de metal y cerámica. A altas temperaturas, 1000°C, los metales posibles se limitan a níquel, cobalto y metales nobles. El metal más utilizado, por su alta actividad catalítica y por su bajo coste en comparación con otros metales como el Co, Pt y Pd, es el níquel, y como cerámico, la YSZ, formando por tanto cermets porosos de Ni/YSZ (figura 1.17) que son estables químicamente bajo atmósferas reductoras y poseen un coeficiente de expansión térmica similar al del electrolito YSZ. Mientras que el níquel aporta la conductividad electrónica del ánodo, el papel principal de la YSZ es de carácter estructural, constituyendo el esqueleto sobre el que se dispersan las partículas de níquel. Además, actúa como inhibidor de la agregación y crecimiento de grano de las partículas de

níquel, tanto durante la fabricación de los componentes como en la operación. Finalmente contribuye con la parte iónica de la conductividad, necesaria en los TPBs (puntos triples de metal, YSZ y poro donde se producen las reacciones electroquímicas).



**Figura 1.17.** Estructura esquemática del cermet Ni-YSZ[10].

Además del Ni/YSZ, se están investigando otros materiales como alternativa para los ánodos SOFC. En primer lugar, se puede sustituir el níquel por otros metales también activos como el cobalto o el rutenio. El uso del cobalto puede ser una alternativa muy interesante por su alta tolerancia al azufre, contaminante del gas natural, además, su potencial de oxidación es más alto que el del níquel metálico, con lo que su actividad catalítica es superior y requiere una combustión menos completa del combustible. Sin embargo, no se usa comúnmente debido a su elevado coste [6]. El níquel aleado con otros metales, como el cobre, puede presentar también resultados satisfactorios [55]. En cuanto al rutenio, éste tiene la ventaja de una mejor resistencia a la sinterización y por lo tanto al engrosamiento de sus partículas, ya que su temperatura de fusión es mucho mayor que la del níquel ( $T_f(\text{Ni})=1453^\circ\text{C}$ ,  $T_f(\text{Ru})=2310^\circ\text{C}$ ), además

presenta una actividad reformante y catalítica mucho más alta pero, al igual que el cobalto, su precio es demasiado elevado.

Otra posibilidad es emplear óxidos conductores mixtos basados en soluciones sólidas de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  [32] que permiten la extensión de la región de coexistencia de las tres fases (reactivo-ánodo-electrolito) o los basados en ceria [56-58] o titanatos [59].

### **1.3.5. MATERIALES DE INTERCONEXIÓN**

La misión del interconector en las SOFCs es por un lado, asegurar la conectividad eléctrica entre las celdas y por otro, evitar que los gases se mezclen dentro de las celdas, por ello, deberá ser un material denso. Los requisitos del interconector son incluso más severos que para el resto de componentes e incluyen los siguientes:

1. Alta conductividad electrónica y baja conductividad iónica.
2. Mantener su estabilidad química en un entorno tanto oxidante como reductor.
3. Coeficientes de expansión térmica similares al resto de componentes.
4. Alta resistencia mecánica y conductividad térmica.
5. Compatible con los demás componentes de la pila.

Prácticamente, los únicos materiales cerámicos que cumplen estos requerimientos a temperaturas superiores a los 800°C son aquellos basados en la cromita de lantano dopada. Está bien establecido, que la sustitución tanto en posiciones A como B de la perovskita  $\text{ABO}_3$  con cationes de tipo aceptor o donador puede mejorar las propiedades eléctricas. Ejemplos de dopantes son el Sr y el Ca en la posición del lantano y Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al y Ti en la posición del cromo, siendo los mejores sistemas los basados en el  $\text{La}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Cr}(\text{Mg}, \text{Co})\text{O}_3$ . Estas cromitas de tierras raras

presentan problemas en la fabricación puesto que su sinterabilidad es muy mala debido a la alta presión de vapor del óxido de cromo y además por su coste elevado.

Una alternativa es utilizar interconectores de tipo metálico, generalmente basados en aceros ferríticos, pero únicamente son válidos para temperaturas inferiores a 800°C. Sus ventajas frente a los cerámicos son obvias, no son materiales de un elevado precio y sus costes de fabricación son bajos y además son mejores conductores eléctricos y térmicos. Sin embargo presentan altos coeficientes de expansión térmica y su durabilidad está limitada.

En los últimos años *Plansee-Siemens* ha desarrollado nuevos interconectores de alta temperatura, basados en aleaciones de cromo cuyo comportamiento termomecánico se ajusta de manera excepcional hasta 950°C con el resto de los componentes de la pila. En especial, las aleaciones de cromo conteniendo un 50% en peso de hierro y 1% en peso de itria ( $\text{Cr}_3\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ ) han sido ampliamente estudiadas por reducir considerablemente los altos valores de coeficientes de expansión térmica propios de los interconectores metálicos.

## **1.4. ANTECEDENTES EN IT-SOFC**

### **1.4.1. INTRODUCCIÓN**

Las pilas de combustible de óxido sólido pueden operar en un rango de temperatura muy amplio, entre 500 y 1000°C. La selección de la temperatura de trabajo depende de su aplicación, el tipo de combustible y las características del electrolito sólido. Si la pila va a ser integrada con una turbina de gas, entonces los requerimientos del sistema indican que la temperatura del gas saliente debe exceder los 850°C. Sin

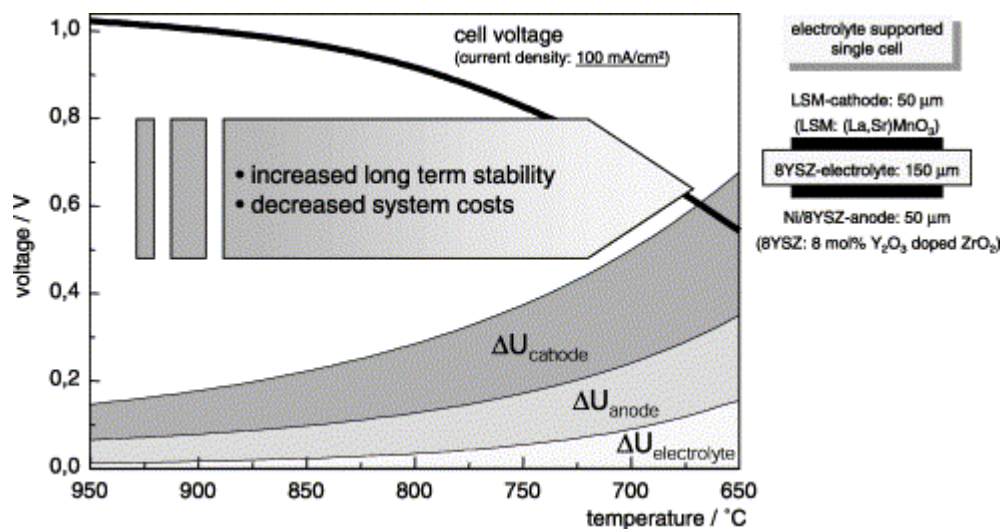


embargo, son las propiedades del electrolito sólido las que ejercen una gran influencia en el diseño de la celda y en la selección de los materiales que la componen.

Hasta la década de los 90, los programas estratégicos de las multinacionales como *Westinghouse*, *General Electric*s y *ABB Company*, favorecían el desarrollo de sistemas SOFCs de generación de energía a gran escala. Sin embargo, en la década de los 90 empezó a reconocerse que la temperatura de trabajo debía ser reducida lo máximo posible en el caso de stacks SOFC pequeños no destinados a ser integrados con turbinas de gas. Fue entonces cuando las grandes compañías comenzaron a interesarse en el desarrollo de sistemas de generación de potencia a pequeña escala (no integrados a turbinas de gas). El desarrollo de estas pequeñas IT-SOFC para su uso como unidades combinadas de calor y potencia (CHP, *combined heat and power*) o en el transporte como sistemas de potencia auxiliares, deberían cumplir además unos requisitos adicionales. En principio, deberían ser estables a largo plazo, proporcionar una rápida puesta en marcha y poseer un bajo coste. Para satisfacer estas condiciones sería necesario por lo tanto disminuir la temperatura de trabajo en unos 200-400°C. Con unas temperaturas de trabajo entre 600-800°C, además de alargar el tiempo de vida de las pilas y de conseguir una rápida puesta en marcha, se podrían aliviar muchos de los problemas de envejecimiento de los materiales, así como de reacciones entre los distintos componentes de la pila. Además, se evitaría la formación de grietas desarrolladas durante los ciclos térmicos de las celdas que trabajan a alta temperatura y se facilitaría el sellado de las cámaras de oxidante y combustible. Por último, se conseguiría disminuir los costes de fabricación debido principalmente a la utilización de materiales metálicos como interconectores y componentes externos.

En la figura 1.18 se observa, para un prototipo de celda estándar, como varía el voltaje de la celda en función de la temperatura de trabajo. Este tipo de celda estándar

consistente en un electrolito YSZ con un cátodo LSM y Ni/YSZ como ánodo, no presenta rendimientos satisfactorios para temperaturas inferiores a 850°C. Por lo tanto, la disminución de la temperatura de trabajo resulta en un incremento drástico de la resistencia interna de la celda. Para conseguir el buen funcionamiento de la pila con valores de rendimientos aceptables, será necesario por lo tanto, reducir las pérdidas por polarización, especialmente en el cátodo, y las pérdidas óhmicas en el electrolito.



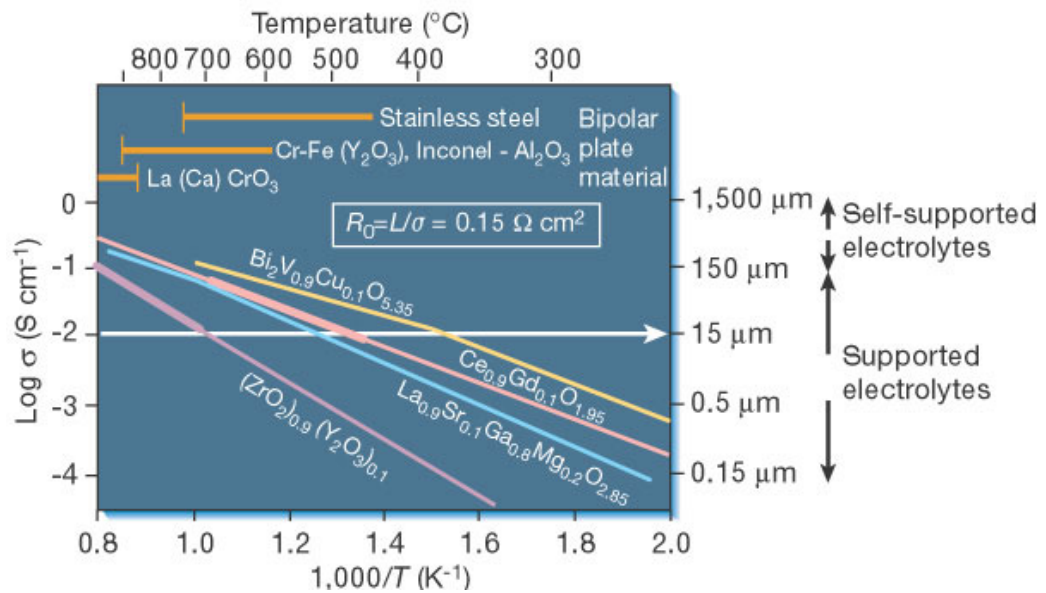
**Figura 1.18.** Voltaje de una celda autosoportada sobre el electrolito (electrolito 150mm 8YSZ, electrodos en monocapa mediante serigrafado) a una densidad de corriente constante de 100 mA/cm<sup>2</sup>, en función de la temperatura de trabajo.

La resistencia del electrolito puede ser reducida disminuyendo el espesor del electrolito lo máximo posible, o bien, utilizando un electrolito alternativo a la YSZ con una conductividad iónica superior a bajas temperaturas de trabajo.

Veamos esto con más detalle, además de funcionalidad, estabilidad térmica y mecánica y bajo coste, las propiedades del electrolito están muy condicionadas por su modo de trabajo. Para conseguir una ASR (Resistencia Específica por unidad de Área) adecuada (inferior a 0.15 Ωcm<sup>-2</sup>), como  $ASR = L / \sigma$  (en donde  $L$  el espesor del electrolito

y  $\sigma$  la conductividad), si queremos trabajar a temperaturas relativamente bajas deberemos reducir el espesor del electrolito empleado.

A partir de la figura 1.19 se pueden identificar los electrolitos sólidos más adecuados junto a su composición, para su uso en IT-SOFC. Si queremos trabajar por ejemplo a 500°C, deberemos reducir el espesor de la  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  hasta 15  $\mu\text{m}$ . Trabajar con YSZ a estas temperaturas es mucho más complicado, ya que el electrolito debería ser inferior a la micra.



**Figura 1.19.** Conductividad específica frente a  $1/T$  para electrolitos SOFC [7].

Así pues, una alternativa para los electrolitos SOFCs de temperatura intermedia es la ceria dopada [60]. Godickemeier y *col.* [61] analizaron la eficiencia de celdas basadas en electrolitos de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , y demostraron que una pila SOFC con este tipo de electrolito puede operar a temperaturas inferiores a 600°C obteniendo rendimientos adecuados.

## **1.4.2. ELECTROLITOS BASADOS EN CERIA DOPADA**

### **1.4.2.1. Composición óptima**

Los materiales cerámicos basados en  $\text{CeO}_2$  han sido ampliamente estudiados como soporte de catalizadores y promotores de reacciones catalíticas heterogéneas. Por otra parte, cada vez más, se ven como alternativa al electrolito sólido de circonia estabilizada con itria (YSZ) en aplicaciones de pilas de combustible de óxido sólido [15, 61, 62]. Como ya hemos explicado anteriormente, estos materiales poseen una conductividad iónica 4 ó 5 veces superior a la de YSZ en un rango intermedio o bajo de temperaturas [63], lo que permite disminuir la temperatura de trabajo de la pila en torno a  $700^\circ\text{C}$ , incluso a  $500^\circ\text{C}$ . Este hecho se debe fundamentalmente a que la ceria posee una estructura fluorita más abierta que la zircona [64], puesto que el radio iónico de  $\text{Ce}^{4+}$  ( $0.87 \text{ \AA}$  en coordinación octaédrica) es superior al de  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.72 \text{ \AA}$ ), y en consecuencia, los iones  $\text{O}^{2-}$  pueden desplazarse más fácilmente.

La creación de vacantes de oxígeno se consigue mediante la sustitución del  $\text{Ce}^{4+}$  por iones de tierras raras trivalentes o de alcalinotérreos divalentes. Estos permiten la difusión de los iones oxígeno a través de la estructura y en consecuencia, el aumento de la conductividad iónica [58]. Según la representación de Kröger-Vink [24]:



o bien,



en donde,  $\text{X}_{\text{Ce}}$  es un catión  $\text{X}^{3+}$  o  $\text{X}^{4+}$  en la posición de un  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{V}_{\text{O}}''$  es una vacante de oxígeno y  $\text{O}_{\text{O}}^x$  son oxígenos intersticiales.

Tanto desde el punto de vista de electrolito como considerando las ventajas que puede tener como conductor mixto por sus mayores efectos catalíticos, se han hecho muchos estudios sobre soluciones sólidas de  $\text{CeO}_2$  con óxidos de tierras raras ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,) [65-67] y alcalinotérreos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ) [68-71].

La fuerte dependencia de la conductividad iónica con el tipo de dopante se explica en términos de las distorsiones de la red introducidas por el dopante. El radio iónico óptimo coincide con el óxido que no provoca cambios en el parámetro de red de la estructura fluorita, es decir, la conductividad puede ser mejorada cuando el radio iónico del  $\text{Ce}^{4+}$  es similar al del catión dopante [72, 73]. Así, se consigue minimizar la deformación elástica de los entornos del portador de carga. Es el caso de los óxidos de gadolinio y samario,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (CGO) y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (CSO) con una pequeña entalpía de asociación generada entre el catión dopante y la vacante de oxígeno en la red fluorita [74, 75].

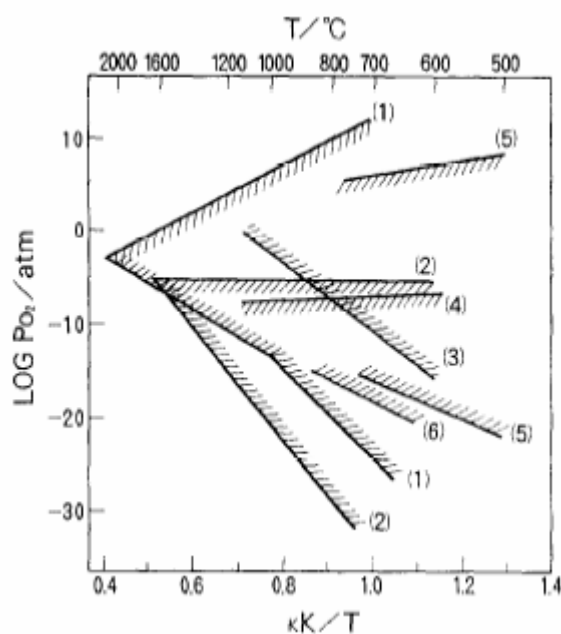
El valor de la conductividad iónica también depende de la concentración de dopante así, se observa un aumento en la conductividad conforme aumenta el contenido en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  hasta alcanzar un valor crítico donde la conductividad iónica es máxima [76]. Sin embargo, debido a que la concentración de vacantes aniónicas libres depende de la temperatura de trabajo, es difícil seleccionar una concentración óptima de dopante válida en todas las situaciones de trabajo. A pesar de ello, se puede concluir que la conductividad iónica de interior de grano presenta un valor máximo entorno a 8-12% mol de  $\text{LnO}_{1.5}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \dots$ ) que corresponde a una concentración de vacantes entorno al 2-3%. Concentraciones de dopante superiores empeoran la conductividad iónica del interior de grano debido al incremento de interacciones vacantes-vacantes de oxígeno. Referente a la conducción de borde de grano también existe un cantidad de dopante óptima, y en el caso concreto del  $\text{GdO}_{1.5}$  estaría entorno al 25% molar [15]. En

consecuencia, para obtener una conductividad total óptima será necesario encontrar una situación de compromiso entre ambas. Esta concentración óptima no está bien precisada, así existen investigaciones como las de Kudo y Obayashi [77] y Yahiro y col. [78, 79] quienes opinan que la concentración óptima se encuentra en 20% molar para el  $\text{GdO}_{1.5}$  y el  $\text{SmO}_{1.5}$ . Otros autores como Zha y col. [80], en una investigación más reciente, fijan la concentración óptima en 15% molar para ambos dopantes. Además, aseguran que la conductividad a  $700^\circ\text{C}$  de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1-x/2}$  (donde  $\text{Ln}=\text{Gd}$  ó  $\text{Sm}$ ) en un rango de  $x=(0.10-0.25)$  iguala el valor de la YSZ a  $1000^\circ\text{C}$ . Otros investigadores como Haile [18] o Steele [15] también coinciden en fijar una concentración óptima de dopante entre 10-20% molar de  $\text{LnO}_{1.5}$ .

Por último mencionar que la polivalencia del ión Ce, (+4, +3) hace que a altas temperaturas, o a bajas presiones parciales de oxígeno, pueda ocurrir la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  con la correspondiente pérdida de oxígeno. La conducción electrónica asociada de *tipo n*, junto a las variaciones en el volumen del material por una expansión de la red [81], produce un cortocircuito interno en la estructura de la pila degradando la eficiencia y el rendimiento de la misma. Debido a esto, durante muchos años algunos investigadores se mostraron pesimistas en la aplicación de estos electrolitos a alta temperatura. Sin embargo, gracias a los estudios termodinámicos sobre  $\text{CeO}_{2-x}$  realizados por Bevan y Kordis [82], surgió la posibilidad de trabajar con películas muy finas de estos electrolitos posibilitando así su uso a bajas temperaturas ( $600-700^\circ\text{C}$ ), en las cuales la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  es despreciable.

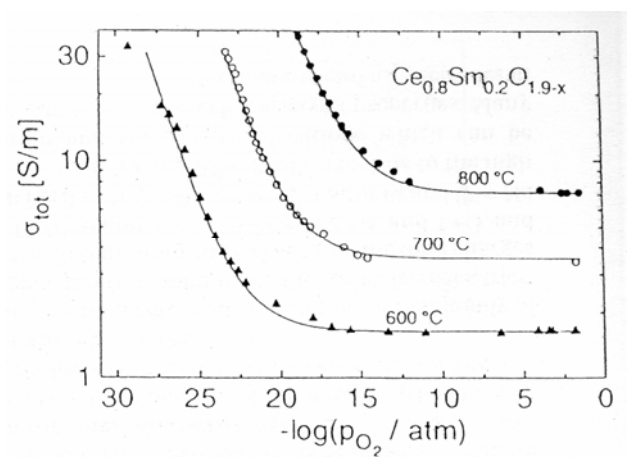
Posteriormente se demostró que en atmósferas reductoras la ceria en presencia de dopantes era más estable que sin dopar, pudiendo trabajar como un electrolito conductor mediante iones oxígeno a temperaturas inferiores a  $700^\circ\text{C}$  y a una presión parcial de oxígeno  $\geq 10^{-16}$  atm. Este fenómeno es debido a la fuerte asociación existente

entre vacantes y cationes dopantes que parece aumentar la resistencia a la reducción. Sin embargo, en 1971 Steele y Floyd [83] reportaron que a una determinada presión parcial de oxígeno, el  $Ce^{4+}$  era más fácil de reducir cuanto mayor cantidad de dopante  $LnO_{1.5}$  existiera en solución sólida. Investigaciones más recientes de Wang y col. [84] y Schneider y col. [85] demostraron estos hechos.



**Figura 1.20.** Dominio electrolítico para varios óxidos con estructura fluorita. (1) CSZ, (2) YDT, (3)  $(Y_2O_3)_{0.05}(CeO_2)_{0.95}$ , (4)  $(CaO)_{0.15}(La_2O_3)_{0.85}$ , (5)  $(Y_2O_3)_{0.27}(Bi_2O_3)_{0.73}$ , (6)  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  [73].

A pesar de que la ceria posee un rango de dominio electrolítico muy pequeño a bajas presiones parciales de oxígeno y a altas temperaturas de trabajo, comparado al de otros electrolitos (figura 1.20), han sido muchos los autores como Doshi y col. [53] o Schneider y col. [85] quienes han considerado una temperatura inferior a 700°C como la idónea para trabajar con electrolitos basados en ceria dopada, puesto que en estas condiciones el grado de conducción eléctrica por parte de la ceria es demasiado bajo permitiéndose así el correcto funcionamiento de la pila (figura 1.21).



**Figura 1.21.** Conductividad total en función de la presión parcial de oxígeno para  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-x}$  [10].

Otra opción para evitar la reducción del  $CeO_2$  en atmósferas reductoras sería recubrir el electrolito de ceria con una capa de YSZ [86]. Este recubrimiento de YSZ también permitirá trabajar a temperaturas más elevadas. Sin embargo, para largos períodos de operación aparece el problema de interdifusión en la interfase ceria/circona.

#### 1.4.2.2. Densificación

La necesidad de membranas cerámicas densas  $Ce_{1-x}Ln_xO_{1-x/2}$  para su uso como electrolitos en pilas SOFC es bien reconocida, sin embargo, puesto que se trata de un material altamente refractario, son difíciles de densificar, incluso a temperaturas superiores a 1500°C [87, 88]. Esto implica un elevado coste energético y dificulta notablemente la posibilidad de cosinterizar el electrolito con el resto de componentes. A temperaturas de sinterización tan elevadas se pueden producir reacciones en estado sólido y la interdifusión entre ellos.



Así pues, para el caso de un electrolito basado en ceria dopada, una temperatura de sinterización idónea sería al menos inferior a 1400°C, temperatura a la cual la movilidad de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  es razonablemente baja.

En general, las rutas químicas de procesamiento constituyen una vía adecuada para obtener polvos cerámicos muy reactivos, es decir, de pequeño tamaño de partícula y alta superficie específica que permitan sinterizar a temperaturas más bajas. Así, frente a las técnicas convencionales de mezcla de óxidos, en las cuales es difícil garantizar un alto grado de homogeneidad, se ha investigado en los últimos años una amplia variedad de técnicas basadas en recristalización hidrotérmica [89], combustión [90], sistemas de precipitación (utilizando amoníaco [91], carbonato amónico [92], hidracina hidratada [93], oxalatos [66, 67], hidrólisis de sales inorgánicas [94], precipitación homogénea basada en hexametilentetramina [95], etc.), técnicas de sol-gel [96] y mediante la preparación de soluciones de complejos polimerizables [97].

Otra alternativa sería utilizar un material de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1-x/2}$  comercial, junto con aditivos que favorezcan su sinterización a más baja temperatura, como por ejemplo, óxidos de metales de transición tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  [98-102].

En estos casos, hay que estudiar el efecto de estos aditivos en las propiedades eléctricas del material y aunque el efecto limpiador de algunos de éstos ha sido estudiado en trabajos previos [103, 104], el estudio de otros parámetros como temperatura de sinterización óptima, microestructura, tamaño de grano, y recocido de muestras, es necesario para conocer mejor su comportamiento.

### **1.4.3. ELECTRODOS PARA IT-SOFC**

Como ya se ha explicado anteriormente, la reducción en la temperatura de trabajo genera paralelamente pérdidas por polarización, especialmente en el cátodo. Por lo tanto, será necesario desarrollar nuevos materiales catódicos con una alta eficiencia y alta actividad en la reducción de oxígeno gas a dichas temperaturas. En cuanto al ánodo, deberán estudiarse nuevos materiales capaces de oxidar directamente el combustible a bajas temperaturas de trabajo sin la deposición de carbono. Además, puesto que el objetivo final de este trabajo es la obtención de materiales cerámicos (electrolito, ánodo y cátodo) que puedan sinterizarse simultáneamente, ambos materiales, cátodo y ánodo, deberán prestar unas propiedades óptimas como electrodos a la temperatura de funcionamiento de la pila regida por el electrolito, y deberán ser compatibles tanto química como termomecánicamente con éste.

#### **1.4.3.1. Cátodos**

El uso de electrolitos alternativos permite el uso de otros sistemas catalíticos para el cátodo. Por lo que hemos visto hasta ahora, la utilización de YSZ como electrolito, con la actual tecnología, permite el funcionamiento a temperaturas en el rango de 800-1000°C utilizando manganitas como cátodo. Al utilizar electrolitos alternativos como la ceria dopada con gadolinia (CGO), ya es posible introducir sin problemas las cobaltitas [105], ya que poseen una conductividad iónica mayor que las ferritas, pero sin ningún problema de formación de fases aislantes al interaccionar con el electrolito. Por otra parte, al ser inferior la temperatura de trabajo, la estabilidad de las perovskitas de cobalto es mayor, y no se degradan durante el tiempo de servicio de la pila SOFC, sin embargo presentan problemas en cuanto a diferencias termomecánicas con el electrolito.

Otros estudios apuntan hacia la sustitución del La, por Ce o Dy [106] en el sistema LSCF, con lo que se consigue aumentar en gran medida el rendimiento del cátodo. Además, existen estudios que afirman que la sustitución del La por Nd disminuye el coeficiente de expansión térmica del material [107].

Se podría concluir que en los últimos años las perovskitas basadas en manganitas de tierras raras han atraído muchísimo la atención, y básicamente las composiciones más estudiadas han sido las manganitas de lantano dopadas en posiciones A, mientras que las manganitas de otras tierras raras y con dopantes en posiciones B de la estructura perovskita, han sido mucho menos estudiadas.

#### **1.4.3.1. Ánodos**

Los ánodos basados en ceria-níquel tiene una ventaja principal frente a los ánodos convencionales basados en su totalidad en níquel, y es que la ceria es capaz de impedir la deposición de carbono sobre los electrodos en atmósferas ricas en metano [108]. Por lo tanto, el utilizar un ánodo basado en un cermet Ni/CGO no sólo mejoraría la compatibilidad termomecánica con el electrolito CGO, puesto que los coeficientes de expansión térmica son muy parecidos entre ellos, sino que además, la alta concentración de vacantes y la alta movilidad de los iones oxígeno en la red del conductor mixto haría posible extender la reacción que se produce en los puntos triples (TPF) a toda la superficie del conductor mixto [109]. El comportamiento eléctrico del composite NiO/CGO depende de la microestructura del material y en consecuencia del tamaño de los granos de CGO y de Ni, de forma que cuanto más pequeños sean esos granos de Ni y mejor uniformemente distribuidos en la matriz de CGO se encuentren, más eficiente será el ánodo. Así pues, con el electrolito CGO puede presentar una conductividad electrónica suficiente y un alto rendimiento [110, 111].

## **1.5. OBJETIVOS PLANTEADOS**

El planteamiento fundamental de este trabajo es conseguir unos materiales con unas propiedades adecuadas para su uso como electrolitos, ánodos y cátodos en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (600-700°C), así como ajustar las propiedades termomecánicas de cada uno de estos componentes para poder tratarlos conjuntamente. Esto se logra a través de un minucioso estudio de todas las variables de procesamiento, es decir, desde la elección de las materias primas o precursores más adecuados, preparación del polvo, su empaquetamiento para formar el *conjunto en verde* y finalmente su sinterización.

Una disminución en la temperatura de trabajo de la SOFC no sólo ampliaría el campo de materiales a seleccionar sino que además se simplificaría el diseño y aliviaría muchos de los problemas de envejecimiento de los materiales, reacciones entre los distintos componentes o incluso facilitaría el sellado de las cámaras de oxidante y combustible. Además, la búsqueda de las condiciones granulométricas y morfológicas óptimas que permitan la cosinterización a la temperatura más baja posible, permitiría abaratar y simplificar en gran medida los costes de producción puesto que el conjunto en verde solo necesitaría de un único tratamiento térmico.

Entre los componentes de la pila SOFC, el electrolito es el más crítico y sobre todo, los materiales basados en ceria. Requieren temperaturas superiores a los 1550°C para obtener densidades del 95% de densidad teórica si se sintetizan a partir de técnicas de procesamiento convencionales, resultando en microestructuras no homogéneas con un crecimiento de grano exagerado, características no idóneas para ser un material estable mecánicamente en las condiciones de trabajo de las SOFCs. Por otra parte, una temperatura de sinterización superior a los 1400°C dificultaría un proceso de cosinterización con los demás componentes de la celda. Por lo tanto, el primer objetivo

clave de este trabajo es conseguir preparar compactos densos  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO) a la temperatura más baja posible. Para conseguir reducir la temperatura de sinterización será necesario desarrollar métodos de preparación por vía química y estudiar y controlar cada una de las variables de procesamiento hasta obtener unos polvos con unas características óptimas. Otra alternativa será utilizar pequeñas cantidades de un aditivo como el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que mejore el proceso de densificación vía fase líquida.

El segundo objetivo a alcanzar será el disponer de un material compatible química y termomecánicamente con el electrolito CGO para su utilización como ánodo en las pilas SOFC. El principal problema de estos materiales se encuentra en las diferencias tan enormes existentes entre sus coeficientes de expansión térmica respecto del electrolito, lo que puede provocar agrietamientos y defectos entre los mismos durante la cosinterización o funcionamiento de la pila. Además, no sólo será necesario disponer de un material anódico cuyo coeficiente de expansión térmica sea similar a la de la CGO sino que además deberá presentar unas propiedades adecuadas a la misma temperatura de sinterización que la de la CGO. En este trabajo se prepararán polvos de composites  $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  mediante una ruta de procesamiento química, basada en la solución de complejos polimerizables (PCS). Se establecerán las condiciones óptimas de reducción de los mismos, proceso tras el cual se obtendrán los verdaderos materiales anódicos, cermets Ni-CGO. Además, se evaluará la influencia del contenido del níquel en el rendimiento del ánodo y se establecerá la microestructura y composición más idónea para un comportamiento eléctrico satisfactorio y en vistas al acoplamiento con un electrolito CGO.

El tercer objetivo parcial hacia la consecución del final será la obtención de un material cerámico compatible con la CGO y con unas características adecuadas para su uso como cátodo en SOFC. Dentro de este tipo de compuestos, existe una serie de

materiales basados en manganitas de lantánidos pesados, Nd, Gd, Dy e Y, cuyas propiedades de conducción son altamente prometedoras y que sin embargo han sido hasta el momento poco exploradas. Entre ellas, se sabe que la estructura de las manganitas de Y es de tipo hexagonal mientras que las otras tres lo son de tipo perovskita, de modo que estas últimas presentan unos valores de conductividad eléctrica superiores a las primeras. Trabajos previos han mostrado la existencia de transiciones de fase hexagonal a perovskita en las soluciones sólidas de tipo (Y,Ca)MnO<sub>3</sub> y en aquellas en que el catión sustituido fue Mn, Y(Me,Mn)O<sub>3</sub>, Me = Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Las soluciones sólidas con estructura perovskita así obtenidas muestran una elevada conductividad y además, la compatibilidad con electrolitos de circonita estabilizada y de ceria modificada es mucho más elevada a las temperaturas de trabajo que la observada en manganitas de lantano y alcalinotérreos. Todo ello lleva al planteamiento del estudio de nuevas manganitas de Nd con estructura perovskita, en las que las modificaciones se harán en posiciones de Mn por cationes divalentes como son el Ni, Co y Cu (NdMn<sub>0.5</sub>Me<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>), hasta alcanzar unos valores adecuados de conductividad eléctrica y de compatibilidad con los electrolitos basados en ceria.

Una vez optimizados los parámetros de sinterización para alcanzar unos electrolitos con una densidades finales altas, se seleccionarán aquellos más adecuados para ser cosinterizados junto con los restantes componentes de la pila. En función de la posible temperatura de cosinterización seleccionada, serán elegidos los ánodos y cátodos que posean unas excelentes propiedades a las condiciones de sinterización establecidas.

Por último, el objetivo final del presente trabajo versará en la caracterización de las posibles semiceldas electrolito/ánodo y electrolito/cátodo fabricadas. Se comprobará la compatibilidad química entre los distintos componentes, posible existencia o no de

interdifusión de los distintos cationes a través de la interfase, correcto ajuste entre los distintos coeficientes de expansión, así como la formación de una correcta interfase entre los mismos

Una vez abordados y completados cada uno de los objetivos parciales planteados estaremos ante unos materiales con unas propiedades y características óptimas para su cosinterización a una temperatura no demasiado elevada y así disponer finalmente de una monocelda SOFC que opere entre 600-700°C.

## **1.6. REFERENCIAS**

1. Pina M.P., “Aspectos básicos en pilas de combustible” en *Proceedings: Pilas de combustible. Una alternativa limpia y eficiente a las fuentes de energía convencional*, 2003, Jaca (España).
2. Steele B.C.H., "Materials for Electrochemical Energy-Conversion and Storage-Systems", *Ceramics International*, **19** (4), 1993, 269-277.
3. Grove W.R., "On voltaic series and the combination of gases by platinum", *Philosophical magazine*, **14** (3), 1839, 127.
4. Nernst W., *Zeitung Elektrochemical*, **6**, 1899, 41-43.
5. Baur E. & Preis H., "Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern", *Zeitung Elektrochemical*, **43**, 1937, 727-732.
6. Minh N.Q., "Ceramic Fuel-Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (3), 1993, 563-588.
7. Steele B.C.H. & Heinzl A., "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **414** (6861), 2001, pp. 345-352.
8. Badwal S.P.S. & Foger K., "Solid oxide electrolyte fuel cell review", *Ceramics International*, **22** (3), 1996, 257-265.
9. Steele B.C.H., "High Tech Ceramics", ed. Vicenzini P., Vol. A, 1987, Amsterdam: Esvier Sci. Pu., 105-116.
10. Singhal S.C. & Kendall K., “High Temperature Solid Oxide Fuel Cell: Fundamentals, Design and Applications”, 2003.

11. Brown M., Primdahl S. & Mogensen M., "Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, **147** (2), 2000, 475-485.
12. Moure C. *Proceedings: Máster en Pilas de Combustible de Óxido Sólido*. Octubre 2003, Madrid (España).
13. Kilner J., *Proceedings: Máster en Pilas de Combustible de Óxido Sólido*. Octubre 2003, Madrid (España).
14. Minh N.Q., "Solid oxide fuel cell technology-features and applications", *Solid State Ionics*, **174** (1-4), 2004, 271-277.
15. Steele B.C.H., "Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 degrees C", *Solid State Ionics*, **129** (1-4), 2000, 95-110.
16. Steele B.C.H., "Oxygen-Transport and Exchange in Oxide Ceramics", *Journal of Power Sources*, **49** (1-3), 1994, 1-14.
17. Badwal S.P.S. & Hughes A.E., "Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells", ed. Gross F., Zegers P., Singhal S.C. & Yamamoto O., 1991, Commission of the European Communities, Luxembourg.
18. Haile S.M., "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia*, **51** (19), 2003, 5981-6000.
19. Heuer A.H. & Hobbs L.W., "Advances in ceramics". *Science and Technology of Zirconia*, Vol. 3, 1981, Columbus, OH: American ceramic Society.
20. Subbarao E.C. & Maiti H.S., "Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction", *Solid State Ionics*, **11** (4), 1984, 317-338.
21. Badwal S.P.S., "Stability of solid oxide fuel cell components", *Solid State Ionics*, **143** (1), 2001, 39-46.
22. Badwal S.P.S., "Zirconia-Based Solid Electrolytes - Microstructure, Stability and Ionic-Conductivity", *Solid State Ionics*, **52** (1-3), 1992, 23-32.
23. Singhal S.C., "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid State Ionics*, **135** (1-4), 2000, 305-313.
24. Kroger F.A. & Vink H.J., "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids", *Solid State Physics-Advances in Research and Applications*, **3**, 1956, 307-435.
25. Choudhary C.B., Maiti H.S. & Subbarao E.C., "Defect Structure and Transport Properties". *Solid Electrolytes and Their Applications*, ed. Subbarao E.C., 1980, New York: Plenum Press, 1-80.



26. Hladik J., "Physics of Electrolytes", 1972, London and New York: Academic Press.
27. Sammes N.M., Tompsett G.A., Nafe H. & Aldinger F., "Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity", *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (10), 1999, 1801-1826.
28. Iwahara H., Uchida H., Ono K. & Ogaki K., "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>", *Journal of the Electrochemical Society*, **135** (2), 1988, 529-533.
29. Majewski P., Rozumek M. & Aldinger F., "Phase diagram studies in the systems La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-MgO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1350-1400°C in air with emphasis on Sr and Mg substituted LaGaO<sub>3</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, **329** (1-2), 2001, 253-258.
30. Ishihara T., Matsuda H. & Takita Y., "Effects of Rare-Earth Cations Doped for La Site on the Oxide Ionic-Conductivity of LaGaO<sub>3</sub>-Based Perovskite-Type Oxide", *Solid State Ionics*, **79**, 1995, 147-151.
31. Tedmon C.S., Spacil H.S. & Mitoff S.P., "Cathode Materials and Performance in High-Temperature Zirconia Electrolyte Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, **116** (9), 1969, 1170.
32. LIOU S.S. & Worrell W.L., "Electrical properties of novel mixed-conducting oxides", *Applied physics. A, Materials science & processing*, **49** (1), 1989, 25-31.
33. Gauckler L.J., Beckel D., Buegler B.E., Jud E., Muecke U.R., Prestat M., Rupp J.L.M. & Richter J., "Solid oxide fuel cells: Systems and materials", *Chimia*, **58** (12), 2004, 837-850.
34. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R. & Noda M., "Perovskite-Type Oxides as Oxygen Electrodes for High-Temperature Oxide Fuel-Cells", *Solid State Ionics*, **22** (2-3), 1987, 241-246.
35. Wang S.R., Katsuki M., Dokiya M. & Hashimoto T., "High temperature properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> phase structure and electrical conductivity", *Solid State Ionics*, **159** (1-2), 2003, 71-78.
36. Anderson H.U., "Review of P-Type Doped Perovskite Materials for SOFC and Other Applications", *Solid State Ionics*, **52** (1-3), 1992, 33-41.

37. Fandel M., Höschel J., Schäfer W. & Schmidberger R., "Euroceramics", ed. de With G., Lerpstra R.A. & Metselaar R., Vol. 2, 1989, London, UK: Elsevier Applied Science, 2236-2240.
38. Pavlov V.I., Bogush A.K. & Bychkov G.L., "Influence of Impurity Centers on the Electrical-Conductivity of Manganites with a Perovskite Structure", *Inorganic Materials*, **20** (5), 1984, 752-754.
39. Lyubkina I.Y. & Kononyuk I.F., "Preparation and Electric Properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )", *Inorganic Materials*, **22** (6), 1986, 861-865.
40. Katayama K., Ishihara T., Ohta H., Takeuchi S.J., Esaki Y. & Inukai E., "Sintering and Electrical-Conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ", *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, **97** (11), 1989, 1327-1333.
41. Goodenough J.B., "Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$ ", *Physical Review*, **100** (2), 1955, 564-573.
42. Kuo J.H., Anderson H.U. & Sparlin D.M., "Oxidation Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped  $\text{LaMnO}_3$  - Defect Structure, Electrical-Conductivity, and Thermoelectric-Power", *Journal of Solid State Chemistry*, **87** (1), 1990, 55-63.
43. Lau S.K. & Shingal S.C., "Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells". *Corrosion*, Vol. 85, 1985, Boston: MS, 345.
44. Taimatsu H., Wada K., Kaneko H. & Yamamura H., "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, **75** (2), 1992, 401-405.
45. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T. & Dokiya M., "Thermodynamic Analysis on Interface between Perovskite Electrode and YSZ Electrolyte", *Solid State Ionics*, **40-1**, 1990, 398-401.
46. Sasaki K., Wurth J.P., Gschwend R., Godickemeier M. & Gauckler L.J., "Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors - Cathodic polarization and ohmic resistance", *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (2), 1996, 530-543.
47. Horita T., Yamaji K., Ishikawa M., Sakai N., Yokokawa H., Kawada T. & Kato T., "Active sites imaging for oxygen reduction at the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  interface by secondary-ion mass spectrometry", *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (9), 1998, 3196-3202.

48. Steele B.C.H., "Survey of materials selection for ceramic fuel cells .2. Cathodes and anodes", *Solid State Ionics*, **86-8**, 1996, 1223-1234.
49. Weber A. & Ivers-Tiffée E., "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications", *Journal of Power Sources*, **127** (1-2), 2004, 273-283.
50. Tai L.W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M. & Sehlin S.R., "Structure and Electrical-Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  .1. The System  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, **76** (3-4), 1995, 259-271.
51. Tai L.W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M. & Sehlin S.R., "Structure and Electrical-Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  .2. The System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, **76** (3-4), 1995, 273-283.
52. Steele B.C.H. & Bae J.M., "Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes - II. Role of oxygen exchange and diffusion", *Solid State Ionics*, **106** (3-4), 1998, 255-261.
53. Doshi R., Richards V.L., Carter J.D., Wang X.P. & Krumpelt M., "Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500°C", *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (4), 1999, 1273-1278.
54. Dusastre V. & Kilner J.A., "Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications", *Solid State Ionics*, **126** (1-2), 1999, 163-174.
55. Lee S.I., Vohs J.M. & Gorte R.J., "A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetallics in  $\text{CeO}_2$ -YSZ", *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (9), 2004, A1319-A1323.
56. Marina O.A., Bagger C., Primdahl S. & Mogensen M., "A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance", *Solid State Ionics*, **123** (1-4), 1999, 199-208.
57. Uchida H., Osuga T. & Watanabe M., "High-performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells - Control of microstructure of ceria-based anodes with highly dispersed ruthenium electrocatalysts", *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (5), 1999, 1677-1682.
58. Mogensen M., Sammes N.M. & Tompsett G.A., "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ionics*, **129** (1-4), 2000, 63-94.
59. Flot D.M. & Irvine J.T.S., "Synthesis and electrical characterization of different doped magnesium titanates", *Solid State Ionics*, **4**, 1998, 175-200.

60. Tuller H.L. & Nowick A.S., "Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, **122** (2), 1975, 255-259.
61. Godickemeier M., Sasaki K., Gauckler L.J. & Riess I., "Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, **144** (5), 1997, 1635-1646.
62. Maricle D.L., Swarr T.E. & Karavolis S., "Enhanced Ceria - a Low-Temperature SOFC Electrolyte", *Solid State Ionics*, **52** (1-3), 1992, 173-182.
63. Kleinlogel C.M. & Gauckler L.J., "Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide", *Journal of Electroceramics*, **5** (3), 2000, 231-243.
64. Dell R.M. & A. H., "Solid Electrolytes: General principles, characterization, materials, applications", ed. Hagenmuller P. & Van Gool W., 1978, New York: Academic Press, 291-311.
65. Duran P., Moure C. & Jurado J.R., "Sintering and Microstructural Development of Ceria-Gadolinia Dispersed Powders", *Journal of Materials Science*, **29** (7), 1994, 1940-1948.
66. VanHerle J., Horita T., Kawada T., Sakai N., Yokokawa H. & Dokiya M., "Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte", *Solid State Ionics*, **86-8**, 1996, 1255-1258.
67. Higashi K., Sonoda K., Ono H., Sameshima S. & Hirata Y., "Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method", *Journal of Materials Research*, **14** (3), 1999, 957-967.
68. Yahiro H., Ohuchi T., Eguchi K. & Arai H., "Electrical-Properties and Microstructure in the System Ceria Alkaline-Earth Oxide", *Journal of Materials Science*, **23** (3), 1988, 1036-1041.
69. Blumenth.Rn, Brugner F.S. & Garnier J.E., "Electrical Conductivity of CaO-Doped Nonstoichiometric Cerium Dioxide from 700°C to 1500°C", *Journal of the Electrochemical Society*, **120** (9), 1973, 1230-1237.
70. Yahiro H., Eguchi K. & Arai H., "Ionic-Conduction and Microstructure of the Ceria-Strontia System", *Solid State Ionics*, **21** (1), 1986, 37-47.
71. Arai H., Kunisaki T., Shimizu Y. & Seiyama T., "Electrical-Properties of Calcia-Doped Ceria with Oxygen Ion Conduction", *Solid State Ionics*, **20** (4), 1986, 241-248.

72. Butler V., Catlow C.R.A., Fender B.E.F. & Harding J.H., "Dopant Ion Radius and Ionic-Conductivity in Cerium Dioxide", *Solid State Ionics*, **8** (2), 1983, 109-113.
73. Inaba H. & Tagawa H., "Ceria-based solid electrolytes - Review", *Solid State Ionics*, **83** (1-2), 1996, 1-16.
74. Gerhardtanderson R. & Nowick A.S., "Ionic-Conductivity of CeO<sub>2</sub> with Trivalent Dopants of Different Ionic-Radii", *Solid State Ionics*, **5**, 1981, 547-550.
75. Kilner J.A., "Fast Anion Transport in Solids", *Solid State Ionics*, **8** (3), 1983, 201-207.
76. Kilner J. & Steele B.C.H., "Nonstoichiometric oxides", ed. Sorensen O.T., 1981, New York: Academic Press.
77. Kudo T. & Obayashi H., "Mixed Electrical-Conduction in Fluorite-Type Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>", *Journal of the Electrochemical Society*, **123** (3), 1976, 415-419.
78. Yahiro H., Eguchi Y., Eguchi K. & Arai H., "Oxygen Ion Conductivity of the Ceria Samarium Oxide System with Fluorite Structure", *Journal of Applied Electrochemistry*, **18** (4), 1988, 527-531.
79. Yahiro H., Eguchi K. & Arai H., "Electrical-Properties and Reducibilities of Ceria Rare Earth Oxide Systems and Their Application to Solid Oxide Fuel-Cell", *Solid State Ionics*, **36** (1-2), 1989, 71-75.
80. Zha S.W., Xia C.R. & Meng G.Y., "Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, **115** (1), 2003, 44-48.
81. Atkinson A. & Ramos T.M.G.M., "Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes", *Solid State Ionics*, **129** (1-4), 2000, 259-269.
82. Bevan D.J.M. & Kordis J., "Mixed Oxides of the Type MO<sub>2</sub> (Fluorite)-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .1. Oxygen Dissociation Pressures and Phase Relationships in the System CeO<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at High Temperatures", *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **26** (9), 1964, 1509-1523.
83. Steele B.C.H., "Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?" *Solid State Ionics*, **134** (1-2), 2000, 3-20.

84. Wang S.R., Inaba H., Tagawa H., Dokiya M. & Hashimoto T., "Nonstoichiometry of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95-x}$ ", *Solid State Ionics*, **107** (1-2), 1998, 73-79.
85. Schneider D., Godickemeier M. & Gauckler L.J., "Nonstoichiometry and defect chemistry of ceria solid solutions", *Journal of Electroceramics*, **1** (2), 1997, 165-172.
86. Virkar A.V., "Theoretical-Analysis of Solid Oxide Fuel-Cells with 2-Layer, Composite Electrolytes - Electrolyte Stability", *Journal of the Electrochemical Society*, **138** (5), 1991, 1481-1487.
87. Eladham K., "Electrical-properties of solid-solutions containing cerium dioxide .1. Experimental results and electronic conductivity", *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **79** (9), 1982, 633-639.
88. Yahiro H., Baba Y., Eguchi K. & Arai H., "High-Temperature Fuel-Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, **135** (8), 1988, 2077-2080.
89. Yamashita K., "Hydrothermal synthesis and low-temperature conduction properties of substituted ceria ceramics", *Solid state ionics*, **81** (1-2), 1995, 53-60.
90. Purohit R., "Powder characteristics and sinterability of ceria powders prepared through different routes", *Ceramics international*, **32** (2), 2006, 143-146.
91. Chiang Y.M., Lavik E.B. & Blom D.A., "Defect thermodynamics and electrical properties of nanocrystalline oxides: Pure and doped  $\text{CeO}_2$ ", *Nanostructured Materials*, **9** (1-8), 1997, 633-642.
92. Chiang Y., "Nonstoichiometry and electrical conductivity of nanocrystalline  $\text{CeO}_{2-x}$ ", *Journal of electroceramics*, **1** (1), 1997, 7-14.
93. Kirk T., "A hydrogen-sulfide solid-oxide fuel-cell using ceria-based electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (12), 1993, 3494-3496.
94. Briois V., Williams C.E., Dexpert H., Villain F., Cabane B., Deneuve F. & Magnier C., "Formation of Solid Particles by Hydrolysis of Cerium(IV) Sulfate .1. Time Evolution of the Hydrolyzed Solutions", *Journal of Materials Science*, **28** (18), 1993, 5019-5031.

95. Chen P.L. & Chen I.W., "Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (6), 1993, 1577-1583.
96. Chu X., Chung W.I. & Schmidt L.D., "Sintering of Sol-Gel-Prepared Submicrometer Particles Studied by Transmission Electron-Microscopy", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (8), 1993, 2115-2118.
97. Wang S.G., Awano M. & Maeda K., "Low-temperature synthesis of Gd-doped ceria powder by polymerized precursor solutions", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **110** (8), 2002, 703-709.
98. Zhang T., "Improvements in the sinterability of commercial CeO<sub>2</sub> powder by addition of MnO<sub>2</sub>", *Journal of materials science letters*, **21** (1), 2002, 71-73.
99. Kleinlogel C., "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions", *Solid state ionics*, **135** (1-4), 2000, 567-573.
100. Kleinlogel C., "Sintering of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> ceramics", *Advanced materials*, **13** (14), 2001, 1081.
101. Zhang T., "Sintering and grain growth of CoO-doped CeO<sub>2</sub> ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (1), 2002, 27-34.
102. Zhang T., "The effect of Fe doping on the sintering behavior of commercial CeO<sub>2</sub> powder", *Journal of materials processing technology*, **113** (1-3), 2001, 463-468.
103. Zhang T.S., Ma J., Kong L.B., Chan S.H., Hing P. & Kilner J.A., "Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes", *Solid State Ionics*, **167** (1-2), 2004, 203-207.
104. Zhang T.S., Ma J., Chan J. & Kilner J.A., "Grain boundary conduction of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of Fe loading and sintering temperature", *Solid State Ionics*, **176** (3-4), 2005, 377-384.
105. Carter S., Selcuk A., Chater R.J., Kajda J., Kilner J.A. & Steele B.C.H., "Oxygen-Transport in Selected Nonstoichiometric Perovskite-Structure Oxides", *Solid State Ionics*, **53-6**, 1992, 597-605.
106. Gao J.F., Liu X.Q., Peng D.K. & Meng G.Y., "Electrochemical behavior of Ln<sub>(0.6)</sub>Sr<sub>(0.4)</sub>Co<sub>(0.2)</sub>Fe<sub>(0.8)</sub>O<sub>(3-δ)</sub> (Ln = Ce, Gd, Sm, Dy) materials used as cathode of IT-SOFC", *Catalysis Today*, **82** (1-4), 2003, 207-211.
107. Dasgupta N., Krishnamoorthy R. & Jacob K.T., "Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of Nd<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.8)",

- Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **90** (3), 2002, 278-286.
108. Belyaev V.D., Politova T.I., Marina O.A. & Sobyenin V.A., "Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells", *Applied Catalysis a-General*, **133** (1), 1995, 47-57.
109. Holtappels P., Bradley J., Irvine J.T.S., Kaiser A. & Mogensen M., "Electrochemical characterization of ceramic SOFC anodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (8), 2001, A923-A929.
110. Rosch B., Tu H.Y., Stormer A.O., Muller A.C. & Stimming U., "Electrochemical characterization of Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for SOFC anodes", *Solid State Ionics*, **175** (1-4), 2004, 113-117.
111. Livermore S.J.A., Cotton J.W. & Ormerod R.M., "Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs", *Journal of Power Sources*, **86** (1-2), 2000, 411-416.



## **Capítulo 2**

### *Control de las variables de procesamiento*

## 2.1. INTRODUCCIÓN

En determinados diseños, los componentes de la pila deben acoplarse a determinadas condiciones de fabricación puesto que éstas no pueden ser elegidas de manera independiente para cada material. Por ejemplo, si éstos son fabricados uno por uno, la temperatura de sinterización de cada sucesivo componente que se adhiere a la celda debe ser menor que la del precedente, para evitar así alteraciones en su microestructura. La alternativa a este procedimiento es la fabricación de la celda mediante la cosinterización de sus componentes, es decir, el conjunto *en verde* de ánodo, cátodo y electrolito, obtenidos mediante colaje en cinta, de manera más habitual, es tratado térmicamente simultáneamente, primero para eliminar los compuestos orgánicos que contienen la cinta o lámina y segundo para sinterizarlos, es decir, densificarlos. El problema surge de las diferencias en la contracción que se producen durante la sinterización, las cuales generan tensiones que pueden incluso destruir la pila. Sin embargo, y a pesar de su dificultad, la cosinterización presenta grandes ventajas, puesto que el compacto sólo necesita de un tratamiento térmico, lo que abarata y simplifica en gran medida los costes de producción.

El principal reto será conseguir unas propiedades adecuadas de cada material que forma la pila así como ajustar las propiedades térmicas de cada uno de los componentes para poder tratarlos conjuntamente, como es en el caso de las pilas monolíticas. Esto se consigue a través de un minucioso estudio de todas las variables de procesamiento, es decir, desde la elección de las materias primas o precursores más adecuados, preparación del polvo, su empaquetamiento para formar la *pieza en verde* y finalmente su sinterización. En gran medida, esta filosofía de trabajo y consecución de objetivos es la que ha marcado el desarrollo de esta tesis.

Las propiedades finales del material dependen tanto de sus propiedades intrínsecas como de las adquiridas como consecuencia de su procesamiento cerámico. Durante el proceso de síntesis del material cualquier pequeña variación que tenga lugar a lo largo de las etapas del procesamiento pueden provocar distintas orientaciones de los cristales, modificaciones en el tamaño de partícula, variaciones morfológicas en el polvo precursor, etc., que en definitiva conducen a modificaciones importantes en las propiedades del material. Sin embargo, para obtener un material con una propiedades finales adecuadas y reproducibles, no es suficiente con controlar las variables que se presentan durante el propio proceso de preparación del polvo (control de pH, concentración, lavado, existencia de impurezas, etc.) además, se debe controlar exhaustivamente el subsiguiente manejo del mismo para evitar así la introducción en el material cerámico de defectos microestructurales indeseables, que puedan llegar a ser determinantes y limitar las propiedades finales del material. De hecho, una de las mayores dificultades del procesamiento cerámico se debe al hecho de que los defectos introducidos en cada etapa se mantienen e incluso progresan en la siguiente.

Para mejorar las propiedades finales del material, y obtener cerámicas altamente densificadas a la temperatura más baja posible, se deben controlar las siguientes variables:

- Mejorar la calidad de los polvos cerámicos (pequeño tamaño de partícula, alta superficie específica y homogeneidad granulométrica) mediante rutas de síntesis mejor controladas.
- Conformar una *pieza en verde* libre de defectos y con una alta densidad de empaquetamiento.

- Controlar los procesos de densificación frente a crecimiento de grano mediante un tratamiento térmico adecuado, lo que permite obtener microestructuras homogéneas y densas de grano fino.

## **2.2. CONTROL DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL POLVO PRECURSOR**

Las características del polvo de partida, tales como, el tamaño y la morfología de las partículas, la distribución de tamaños o el estado de aglomeración, juegan un papel importante en los posteriores procesos a que deben ser sometidos los polvos sintetizados, en particular, sobre la compatibilidad y posterior densificación y desarrollo microestructural. Así pues, un polvo cerámico ideal debe ser químicamente uniforme, lo más puro posible o con cantidades controladas de impurezas y/o aditivos, con un tamaño de partícula homogéneo submicrónico, de forma esférica y desaglomerado, o al menos formando aglomerados blandos.

Puesto que la mayoría de los materiales oxídicos sinterizan vía borde de grano, cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula más activo será el polvo en el proceso de densificación. Según esto, polvos ultrafinos altamente reactivos, deberían densificar a una temperatura inferior que polvos menos reactivos y con un tamaño de partícula más grande. Sin embargo, debido a su alta superficie específica las partículas tienden a ensamblarse y a formar aglomerados con una red de poros interconectados que impiden una densificación adecuada del material. Los aglomerados pueden ser blandos o duros, según qué tipo de fuerzas mantengan unidas las partículas primarias que conforman un aglomerado. Cuando las fuerzas son de tipo superficial, se trata de aglomerados blandos que se pueden desorganizar al aplicar fuerzas externas, sin embargo, cuando las

partículas están unidas entre sí mediante puentes sólidos se conocen como aglomerados duros que mantienen su identidad bajo diferentes condiciones.

Los agregados cristalinos constituyen un grave obstáculo para alcanzar un alto grado de compactación del polvo en la *pieza en verde* y, por lo tanto para obtener materiales cerámicos densos y homogéneos. Para prevenir la aparición de aglomerados [1], y en concreto para el caso de rutas de procesamiento basadas en la obtención de partículas sólidas a partir de una fase líquida, es necesario mantener la disolución de los precursores catiónicos mediante agitación vigorosa. De la misma forma, en el caso de métodos de procesamiento basados en la técnica de coprecipitación, según cual sea el agente de lavado, agua o alcohol, las características del polvo calcinado pueden ser totalmente distintas y, por tanto, el comportamiento en la sinterización se verá fuertemente afectado [2, 3]. De ahí, que para obtener polvos cerámicos con buena sinterabilidad deben estar exentos de aglomerados duros. La formación de estos ocurre durante el secado y es debido a las fuerzas capilares y la alta tensión superficial del agua. Si el proceso de lavado se realiza con alcohol, cuya tensión superficial es más baja, las fuerzas capilares disminuyen y se pueden formar aglomerados blandos, mucho menos porosos y mecánicamente más débiles.

Una vez obtenidos los polvos precursores, éstos se muelen en un mortero de ágatha con el objeto de homogeneizar el polvo y reducir los agregados blandos que puedan estar presentes en los mismos y a continuación son calcinados a bajas temperaturas, para permitir una eliminación paulatina y controlada de la materia orgánica hasta la obtención de los polvos cerámicos de composición deseada. Esta última etapa debe ser cuidadosamente controlada, puesto que la superficie específica y el tamaño de partícula dependen en gran medida de la temperatura de calcinación. Un calentamiento justo a la temperatura de descomposición de los polvos precursores

produce polvos muy finos y de una alta superficie específica, por el contrario, una temperatura de calcinación mucho más alta que la de descomposición de los polvos precursores reduce la superficie específica de los polvos, formando aglomerados duros e incrementando el tamaño de partícula.

Posteriormente a la calcinación, los polvos se someten a molienda por atrición, donde la conminución del sólido ocurre como resultado de las fuerzas de cizalla a las que son sometidas las partículas, así como la compresión, impacto y fricción de las partículas entre sí, y con las bolas de molienda y las paredes del molino. Durante la molienda, los aglomerados experimentan tensiones mecánicas en los puntos de contacto que provocan su deformación elástica e inelástica y finalmente su fractura. De este modo, la etapa de molienda es efectiva para incrementar la superficie específica del polvo y disminuir el tamaño de partícula, afectando por tanto en la mejora de la futura densidad de la *pieza en verde* y en su posterior sinterabilidad [4].

### **2.3. CONTROL DE LA MICROESTRUCTURA EN VERDE**

El conformado es la etapa del procesamiento en la cual un sistema de partículas aisladas se transforma en un cuerpo consolidado, denominado *pieza en verde*, con una geometría y una microestructura específica, la cual tiene una influencia significativa en la evolución microestructural durante la densificación del material en la subsiguiente etapa de sinterización. Las características principales de un compacto en verde son la densidad relativa (o porosidad) y la distribución de tamaño de poro. Éste último parámetro resulta muy útil para determinar cómo de homogéneo es el empaquetamiento del compacto.

La porosidad de los compactos en verde es generalmente en torno al 35-50% en volumen [5]. Un grado de compactación del polvo más pobre, provoca un proceso de sinterización no uniforme induciendo defectos, heterogeneidades y generando tensiones mecánicas que reducen la fiabilidad del sistema y limitan las propiedades del material sinterizado. Esto conlleva a la necesidad de optimizar el empaquetamiento en las etapas iniciales de la formación del compacto en verde mejorando así sus propiedades finales.

Por lo tanto, durante la etapa de conformado del polvo, será deseable alcanzar un empaquetamiento de las partículas lo más uniforme posible, para conseguir controlar su microestructura durante el proceso de sinterización, así como una alta densidad en verde, ya que éste determina la cantidad de contracción del material durante el tratamiento de sinterización. Este factor como ya se ha comentado anteriormente, resulta crucial a la hora de intentar la *cosinterización* de los componentes de la pila. Además, será necesario conseguir una microestructura en verde de poros pequeños y uniformemente distribuidos y evitar la existencia de poros grandes, puesto que estos son difíciles de eliminar durante el proceso de sinterización, limitando así la densidad final y produciendo una microestructura muy heterogénea con gradientes de densidad en el compacto sinterizado no deseables.

Una consideración importante es conocer qué parámetros del proceso de conformado pueden ser manipulados para controlar la uniformidad del empaquetamiento y la densidad *en verde* de la muestra. En este sentido, se definen a continuación las variables que se han tenido en cuenta en el conformado mediante técnicas de prensado uniaxial e isostático.

Durante la compactación por presión uniaxial se alcanza una unidad cohesiva mediante la disminución de la porosidad y el aumento de superficies de contacto entre las partículas. En una primera etapa a bajas presiones las partículas se reordenan y en

una segunda etapa a presiones más altas se deforman para posteriormente deslizarse entre ellas. Si las partículas son muy finas y además no son esféricas, la fricción entre ellas es grande, dificultando el contacto entre ellas e incluso provocando fractura. Además dicha fricción entre partículas, así como la fricción entre estas y las paredes del troquel, impiden que la presión aplicada en un troquel sea uniforme, lo que conduce a variaciones de densidad en el compacto *en verde*, y por ello a considerables límites en el grado de uniformidad del empaquetado. En este sentido, es necesario preparar el polvo adecuadamente para el prensado, previo a la etapa de conformado. La mejora en la compactación se consigue en presencia de aglomerantes y plastificantes, mediante la formación controlada de gránulos esféricos de tamaño relativamente grande y con una gran capacidad de deformación. Para disminuir la fricción del polvo a través del orificio se recurre al uso de lubricantes.

Una alternativa al prensado uniaxial es la utilización del prensado isostático, que involucra la aplicación de una presión hidrostática uniforme en toda la masa a compactar, por lo que no existen los gradientes de presión y densidad típicos del prensado axial.

Por último, indicar que en el comportamiento de compactación de las partículas no sólo es importante la morfología del polvo sino también la distribución de tamaños de partícula. Un empaquetamiento óptimo de partículas esféricas del mismo tamaño deja presente una porosidad del 30% en volumen [6], mientras que, si existen partículas más pequeñas que se puedan alojar entre los huecos intersticiales que dejan el empaquetamiento de las más grandes, la porosidad puede llegar a reducirse hasta el 23% en volumen, lo que resultará en una disminución de la temperatura de sinterización que puede hacer factible una cosinterización.



Según el planteamiento anterior y considerando que el objetivo final de este trabajo es la cosinterización del conjunto *en verde*, sería necesario obtener partículas muy finas con una distribución de partículas trimodal o incluso bimodal. Sin embargo, existen otras teorías que desmienten la premisa anterior y apuntan a la necesidad de sintetizar partículas lo más pequeñas posibles con una distribución de tamaños estrecha de tipo unimodal. Aunque *a priori* ambas afirmaciones parecen ser contradictorias, un estudio más exhaustivo de ellas conlleva a la certeza de ambas.

La primera de las ideas sería válida para el caso de un método de síntesis convencional basada en la mezcla de óxidos, donde se podría alcanzar una densidad de empaquetamiento máxima simplemente mezclando polvos de distintos tamaños de partícula bien definidos y libres de agregados cristalinos. Por el contrario, cuando se trata de la síntesis de polvos vía química, es muy difícil obtener polvos con una distribución de tamaños de partícula bimodal o trimodal bien definidos, por no decir imposible. En estos casos, si se obtiene una distribución bimodal de partículas, se habrá conseguido obtener partículas de un tamaño medio determinado y agregados cristalinos o aglomerados cuyo tamaño promedio es superior, y estos aglomerados dificultan seriamente el proceso de densificación como hemos explicado anteriormente.

Es por ello, por lo que en los casos de procesamiento por rutas químicas, como es nuestro caso, es preferible obtener una sola distribución de tamaños y que además sea estrecha. En este sentido, se ha optimizado el proceso de comunicación del sólido mediante sucesivas moliendas atrición hasta la obtención de un polvo cerámico con un tamaño de partícula ideal.

## **2.4. CONTROL DEL MECANISMO DE SINTERIZACIÓN**

### **2.4.1. INTRODUCCIÓN**

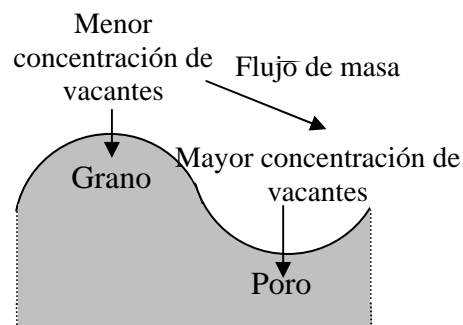
La sinterización es la etapa de consolidación del material cerámico durante la cual, a una temperatura suficiente, partículas adyacentes se unen entre sí eliminando la porosidad entre ellas, lo que conlleva a la contracción de la muestra acompañado de un crecimiento de las partículas.

Los fenómenos básicos que ocurren durante el proceso de sinterización son: la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de granos, los cuales se originan debido a la disminución de energía libre en las superficies, en las fronteras de grano y en las fases, hasta alcanzar el estado de mínima energía [7].

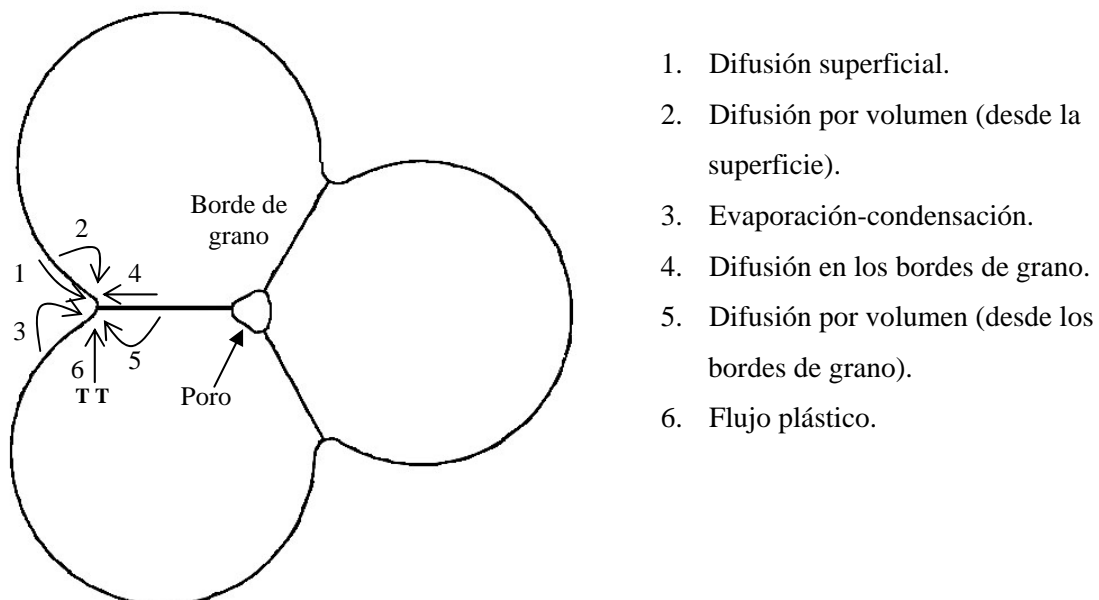
Este descenso en el valor de la energía libre total del sistema se consigue a través de la reducción del área superficial total de las partículas libres, mediante la sustitución de interfases sólido-vapor (partículas-poros) con valores de energía altos, por bordes de grano que son uniones sólido-sólido de menor energía. Es decir, la densificación ocurre por un flujo de masa desde las partículas esféricas de un polvo ideal que son superficies convexas con altos valores de potencial químico (fuentes de masa) a los poros entre las partículas, que utilizan esta masa para llenar los huecos donde la curvatura es cóncava y el potencial químico menor (sumideros). (Figura 2.1.).

Cuando no existen cambios de composición o de estado, ni la presencia de fases líquidas, los materiales policristalinos densifican mediante un mecanismo de sinterización en estado sólido y los mecanismos de transporte se dividen en mecanismos de no densificación (difusión superficial, evaporación-condensación y difusión por volumen desde la superficie) y de densificación (difusión por volumen desde los bordes de grano, difusión en los bordes de grano y flujo plástico) [8] (figura 2.2). Los primeros

producen el crecimiento de los cuellos sin que exista una contracción, mientras que en los segundos, la masa se desplaza desde los bordes de grano o desde las dislocaciones dentro de la región del cuello o del seno de la partícula, para favorecer el crecimiento del cuello, provocando simultáneamente la contracción de la muestra debido a la aproximación de las partículas.



**Figura 2.1.** Esquema de la dirección de flujo de masa en una superficie curva.



**Figura 2.2.** Mecanismo de sinterización en fase sólida.

Entre las variables que influyen en la velocidad de densificación se encuentran tanto las características del compacto *en verde* como las condiciones de temperatura (temperatura de sinterización, velocidad de calentamiento y enfriamiento), atmósfera y presión utilizadas durante la sinterización.

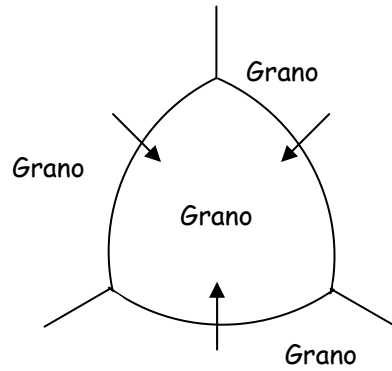
En el presente trabajo se han optimizado las variables de densificación, (temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento) con el fin de conseguir una temperatura de sinterización de compromiso a la cual cada uno de los componentes posea unas excelentes propiedades y que además, dicha temperatura permita la cosinterización del conjunto de los componentes que conforman la pila.

Además, de cara a la obtención de un material con un diseño microestructural idóneo, se deben estudiar las variables que controlan el crecimiento de grano, así como el engrosamiento de las partículas.

#### **2.4.2. CRECIMIENTO DE GRANO**

El proceso de crecimiento de grano se activa al avanzar la sinterización, con objeto de reducir el número total de bordes de grano y de esta manera disminuir la energía asociada a los mismos. Los granos se moverán desde la parte convexa en un lado del borde de grano hacia la parte cóncava del otro lado. (Figura 2.3.).

Como consecuencia de este flujo el borde de grano se mueve hacia su centro de curvatura hasta desaparecer, y de esta forma un grano crecerá a expensas de otro.



**Figura 2.3.** Esquema del movimiento del borde de grano hacia el centro de curvatura.

Para conseguir compactos con valores de densidad muy altos será necesario conseguir microestructuras homogéneas y evitar que el crecimiento de grano sea anormal o exagerado. Como se observa en la ecuación 3.1. la velocidad de densificación,  $\frac{d\rho}{dt}$ , es inversamente proporcional al tamaño de grano,  $G$  [8]:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{K}{G^m} \quad (2.1)$$

donde  $K$  es una constante que depende de la temperatura y el exponente  $m$  es 3 para difusión por volumen y 4 para difusión desde el borde de grano. Así, una densificación rápida requiere que la distancia de difusión entre la fuente de materia y el sumidero sea pequeña, es decir, que el tamaño de grano sea pequeño. Según la ecuación 2.1 un crecimiento de grano rápido causa una reducción drástica de la velocidad de densificación, requiriendo tiempos de sinterización prolongados para conseguir la densidad requerida, que por otra parte pueden incrementar la posibilidad de que ocurra un crecimiento de grano anormal. Cuando ocurre un crecimiento de grano anormal las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas quedándose atrapados los

poros dentro de los granos. Debido a la localización tan crítica de los poros, resulta difícil o casi imposible eliminarlos porque el camino de transporte llega a ser largo.

En este sentido, alcanzar una alta densidad con tamaños de grano controlados depende de reducir la velocidad de crecimiento de grano o de incrementar la velocidad de densificación o una combinación de ambas. Esto se puede conseguir utilizando dopantes o segundas fases de grano fino, con una microestructura *en verde* basada en un empaquetamiento homogéneo de partículas finas con una distribución de tamaños estrecha, aplicando una presión externa durante la sinterización, controlando las velocidades de calentamiento y añadiendo segundas fases que formen un líquido a la temperatura de sinterización. Precisamente este último, es otro de los objetivos planteados en este trabajo, que será comentado más en detalle posteriormente.

#### **2.4.3. ENGROSAMIENTO**

La densificación de un compacto policristalino está normalmente acompañada por el engrosamiento de la microestructura, es decir, el aumento simultáneo del tamaño medio de los granos y de los poros, consecuencia principal de los bordes de grano. En este proceso no hay cambio dimensional neto pero sí una gran reducción en el área superficial y un aumento en la consolidación del compacto. Sin embargo, no hay densificación, ya que el engrosamiento ofrece una ruta alternativa por la cual, se reduce la energía libre de las partículas.

Por lo tanto, esta será otra razón por la que, para conseguir alcanzar una buena densidad será necesario partir de compactos en verde con una distribución de poros pequeña y homogénea.

#### **2.4.4. ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN**

La atmósfera se puede modificar para mejorar la velocidad de densificación, ya que el transporte en fase vapor es más rápido que a través del sólido. La solubilidad del gas (difusión del gas en el grano) particularmente cuando el gas queda atrapado en los poros aislados en la etapa final, afecta al desarrollo microestructural y la densificación.

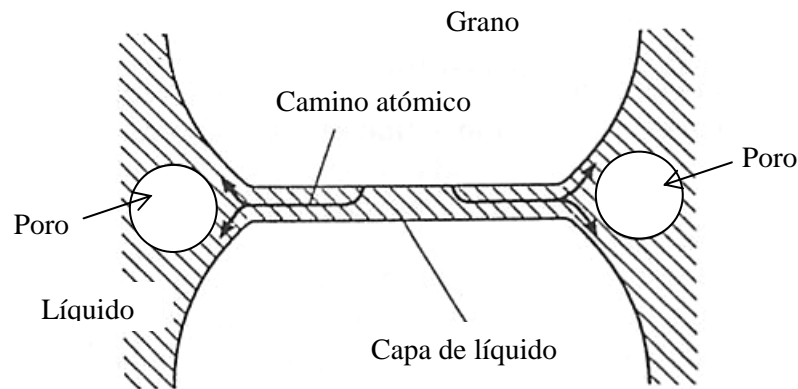
#### **2.4.5. SINTERIZACIÓN EN PRESENCIA DE UNA FASE LÍQUIDA**

La presencia de un aditivo con bajo punto de fusión, de modo que forme una fase líquida a bajas temperaturas, es otra de las variables con las que se puede jugar a la hora de intentar disminuir la temperatura de sinterización. Así, en esta tesis se va a hacer uso de los fundamentos de la sinterización en fase líquida aplicado a la obtención de electrolitos altamente densificados a la temperatura más baja posible, de manera que sea posible la cosinterización con el resto de los componentes de la pila.

Para que la formación del líquido favorezca una sinterización rápida, el sólido debe ser soluble en el líquido, el líquido debe mojar los granos y debe existir una difusión de la fase sólida en el líquido. Con estos requisitos una pequeña cantidad de líquido puede favorecer el reordenamiento de los granos y mejorar el transporte de masa a través del líquido, produciendo una densificación a través de un empaquetamiento más eficiente. En la figura 2.4. se muestra un esquema idealizado de un modelo de dos partículas cuyo mecanismo de sinterización es vía fase líquida.

Si inicialmente consideramos que la interfase sólido-vapor se elimina completamente durante el mojado, la fuerza conductora en este caso sería la reducción de la energía asociada a la interfase líquido-vapor formada entre el líquido y los poros. Entre el líquido y el vapor existe una diferencia de presión que genera una tensión de

compresión sobre las partículas de sólido, que tiende a empujar el líquido hacia el interior de los poros, disminuyendo el área de la superficie líquido-vapor y por tanto reduciendo la energía asociada con dicha interfase y con ello la energía libre del sistema. Posteriormente, la velocidad de difusión del líquido es relativamente elevada, debido a la formación acelerada de cuellos de sinterización y a la rápida densificación.



**Figura 2.4.** *Mecanismo de sinterización en fase líquida.*

En definitiva en la etapa de sinterización, ya sea por un mecanismo de sinterización en estado sólido o vía fase líquida, será necesario delimitar muy bien las variables en cuanto a temperatura, tiempo de sinterización (palier) y velocidades de calentamiento y enfriamiento, en función del balance densidad-tamaño de grano-homogeneidad. Así, a bajas temperaturas el material no densificará lo suficiente mientras que a tratamientos prolongados o a temperaturas excesivamente elevadas, el material podrá degradarse. Finalizado el palier de sinterización, el enfriamiento debe ser lento para prevenir gradientes de temperatura que puedan conducir al agrietamiento del material. Además, la velocidad de enfriamiento resulta esencial especialmente en el



caso de la presencia de una fase líquida, ya que se produce el retraimiento de ésta hacia los puntos triples del material.

En consecuencia, una temperatura de sinterización idónea para el electrolito, corresponderá al máximo de velocidad de contracción, y se establecerá mediante un estudio dilatométrico de la muestra en función de la temperatura. Una vez establecida la temperatura de densificación óptima del electrolito, se estudiarán posibles materiales como cátodos y como ánodos. La selección de los mismos vendrá regida por el comportamiento dilatométrico que presenten, de manera que a la temperatura de sinterización seleccionada, tanto el cátodo como el ánodo, deberán ser buenos conductores eléctricos pero además deberán presentar una adecuada porosidad para asegurar el buen transporte de los gases.

## **2.5. REFERENCIAS**

1. Tartaj J., "Preparación de polvos por métodos avanzados", en *Introducción a la Electrocerámica*, Editores: Fernández J. F. & de Frutos J., 2003, Fundación Rogelio Segovia: Madrid.
2. Mercera P.D.L., Vanommen J.G., Doesburg E.B.M., Burggraaf A.J. & Ross J.R.H., "Influence of Ethanol Washing of the Hydrous Precursor on the Textural and Structural-Properties of Zirconia", *Journal of Materials Science*, **27** (18), 1992, 4890-4898.
3. Duran P., Villegas M., Capel F., Fernandez J.F. & Moure C., "Nanostructured and near defect-free ceramics by low-temperature pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders", *Journal of Materials Science*, **32** (17), 1997, 4507-4512.
4. Reed J.S., "Principles of Ceramics Processing", 2ª ed, 1995, New York.
5. Arai Y., "Chemistry of powder production", 1996, London: Chapman & Hall.
6. Lee W.E., "Ceramic microstructures: property control by processing", 1994, London: Chapman & Hall.

7. Castellanos M.A. & Quintana P., *Sinterización*, in *Introducción a la Electrocerámica*, Editores: Fenández J.F. & de Frutos J., 2003, Fundación Rogelio Segovia: Madrid.
8. Rahaman M.N., "Ceramic processing and sintering", 2ª ed, 2003, New York: Dekker, M. Inc.

## **Capítulo 3**

*Técnicas de procesamiento y experimentales*

### 3.1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la amplia gama de técnicas de procesamiento por vía química existentes, las basadas en la obtención de partículas sólidas a partir de una fase líquida son potencialmente más adecuadas para obtener polvos cerámicos con una morfología homogénea y un tamaño de grano controlado. Este hecho se debe, fundamentalmente, a que los precursores se mezclan a nivel atómico. La homogeneidad de los componentes en dicha disolución y en el polvo precursor permite reducir las temperaturas de calcinación del polvo cerámico. Esto es un primer paso hacia la producción de materiales cerámicos que sintericen a baja temperatura. Otra alternativa es utilizar un polvo comercial de adecuadas características, junto con aditivos que faciliten la sinterización. Este es un proceso que en determinadas condiciones puede resultar más económico y reproducible.

En el presente capítulo se estudiarán las principales características de los métodos de procesamiento empleados en esta tesis. Se recogen las técnicas utilizadas, tanto en la caracterización de los polvos precursores como de los materiales sinterizados. Se pretende así controlar las sucesivas etapas del procesamiento, hasta tal punto de ser capaces de diseñar materiales con unas características muy determinadas que permitan finalmente ser sinterizados simultáneamente con el resto de los componentes de la pila (*cosinterización*).

### 3.2. MATERIALES DE PARTIDA

La formulación química de los materiales que han sido estudiados responde a las siguientes composiciones:

- Se han preparado materiales para su uso como electrolitos con una composición de 90% en moles de  $\text{CeO}_2$  y 10% en mol de  $\text{GdO}_{1.5}$ ,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . A estos materiales se les nombrará como CGO.
- Se han obtenido, para su uso como cátodos, materiales cerámicos basados en manganitas de neodimio dopadas al 50% en las posiciones B de la estructura perovskita.  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$  siendo  $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}$  ó  $\text{Cu}$ .
- Se han preparado ánodos con composiciones basadas en  $\text{NiO}$  y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  en varios porcentajes. Se nombrarán como Ni-CGO.

**Tabla 3.1.** *Características de las materias primas empleadas en la preparación de polvos cerámicos mediante rutas de procesamiento por vía química.*

Material	Porcentaje de pureza (%)	Referencia Comercial
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5	Alfa Aesar
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.9	Alfa Aesar
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.9	Ventron
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.0	Merk
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0	Sigma-Aldrich
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98.0	Alfa Aesar
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5	Merk
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98.5	Sigma-Aldrich

Además, se utilizaron polvos comerciales de una ceria dopada con gadolinia  $\text{CeO}_2$  (90 % en moles)- $\text{GdO}_{1.5}$  (10% en moles) (Óxido Ceria-Gadolinia 90-10 LSA, Rhodia GmbH, FRG) con un tamaño medio de partícula de  $0.38 \mu\text{m}$  y una superficie específica de  $12.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . La cantidad total de impurezas, principalmente de sílice, fue

inferior a 13ppm. A estos polvos cerámicos se les ha añadido un aditivo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en forma de nitratos, el cual se espera que mejore la sinterización, las proporciones fueron de 0.2 a 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A estos materiales se les nombrará como GDC dopadas o sin dopar, según el caso.

Las características principales de las materias primas utilizadas en la preparación de los diferentes materiales estudiados se recogen en la tabla 3.1.

### **3.3. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO**

#### **3.3.1. OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS A PARTIR DE COMPLEJOS POLIMERIZABLES**

##### **3.3.1.1. Introducción**

Cuando se requiere un control exhaustivo de la estequiometría del material, así como una alta homogeneidad química, en ocasiones, resultaría muy ventajoso partir de mezclas amorfas que retengan todos los iones metálicos necesarios de manera homogénea. En este sentido, métodos de síntesis de polvos cerámicos basados en la formación, a partir de precursores multicomponentes líquidos, de un gel o una resina altamente viscosa, como intermedios de reacción, han sido comúnmente utilizados a escala de laboratorio [1-4].

En el procesamiento vía sol-gel [5-8] , una disolución de compuestos de coordinación, generalmente alcóxidos metálicos, o una suspensión de partículas muy finas en un líquido (sol), se convierte en una masa altamente viscosa (gel). Los alcóxidos, mediante reacciones de hidrólisis y policondensación, forman una red continua tridimensional y semirígida denominada *gel*, que restringe la difusión química

y la segregación de los distintos componentes. En una segunda etapa dicho gel es secado, calcinado y tamizado hasta obtener el producto final en forma de polvo.

A pesar de que este método ha sido comúnmente empleado en la síntesis de materiales cerámicos, cuando se desea obtener óxidos multicomponentes, conseguir un gel con una distribución homogénea de los iones metálicos plantea dificultades si los diferentes alcóxidos empleados poseen distintas velocidades de hidrólisis, lo que resulta en una segregación de fases. En el caso de la utilización de alcóxidos como materiales precursores, además de ser caros, la mayoría son sensibles a la humedad y su tiempo de vida es relativamente corto [9].

Si se desean polvos cerámicos multicomponentes, es preferible optar, no por precipitados o sales complejas, sino por su síntesis mediante el empleo de soluciones que contienen todos los iones metálicos en forma de nitratos, acetatos, oxalatos, o incluso los propios óxidos, y un ácido orgánico polifuncional quelante que posea al menos un grupo hidroxilo y otro carboxílico, como por ejemplo ácido cítrico, málico, tartárico, glicólico, láctico, etc. En estos casos, los complejos quelados son más estables que los no quelados, de tal manera que la formación de un complejo metálico con un ligando multidentado disminuirá su velocidad de hidrólisis [10], evitando así la segregación y/o precipitación de los iones metálicos en la solución. En este sentido, el método de Pechini [11] basado en la formación de complejos polimerizables *in situ* (IPC), ha sido ampliamente utilizado en la obtención de óxidos complejos [12-15]. Cuando esta disolución se calienta a bajas temperaturas en presencia de un polialcohol, generalmente etilenglicol, se produce entonces una reacción de condensación con la correspondiente formación de una molécula de agua. A temperaturas relativamente bajas 150-200°C, la poliesterificación va progresando y provoca la rápida eliminación del exceso de líquido con la consiguiente formación de una *resina* polimérica

transparente que es posteriormente pirolizada para obtener el polvo precursor. La resina es completamente amorfa, y se trata de una sal mixta anhidra que retiene todos los cationes introducidos, sin evidencias de heterogeneidad ni de segregación de los distintos cationes [4], incluso tras la carbonización del polimérico durante el tratamiento de calcinación [3].

A pesar de que los métodos *IPC* ofrecen una mejor homogeneidad [16] de los polvos obtenidos frente a otros métodos más comúnmente utilizados como el sol-gel o la coprecipitación, la preparación de óxidos multicomponentes mediante esta técnica no está exenta de problemas y entre los principales se encuentra el hecho de que se trata de un proceso muy refinado con gran cantidad de variables experimentales que pueden verse alteradas durante el proceso, afectando con ello al producto final. Este método presenta otra debilidad consecuencia de la gran cantidad de disolventes orgánicos empleados, y es que, además de la dificultad existente en la eliminación total de grandes cantidades de materia orgánica, el hecho de que éstos actúen (además de como agentes quelantes y de esterificación) proporcionando calor de combustión durante la calcinación, significa que una gran cantidad de los mismos, puede tener un efecto negativo, elevando la temperatura durante el proceso. Dicho aumento de temperatura conduce a la formación de cristalitos grandes que están fuertemente aglomerados [4], esta es la razón por la que polvos cerámicos sintetizados mediante precursores poliméricos pueden tener en algunos casos una elevada temperatura de sinterización. Mogensen y col. [12] y Huang y col. [17] obtuvieron polvos de ceria dopada mediante derivados de precursores poliméricos que debían ser sinterizados a temperaturas tan elevadas como de 1600°C durante 6-12h.

Tai y col. [18] propusieron una modificación en el método de Pechini mediante la optimización de la relación de masa orgánica/ácido cítrico/etilenglicol, lo cual resultó



en un polvo precursor cerámico no aglomerado y polvos de óxidos cerámicos submicrónicos bien cristalizados tras la calcinación del polvo precursor.

Una alternativa a estos métodos basados en *IPC* son los métodos denominados de solución de complejos polimerizables (PCS) [14, 19], que están basados simplemente en la utilización de un único polímero orgánico y de agua como disolvente. Kahihana y col. [20] demostraron que con este método la cantidad de orgánicos empleados disminuye en un factor del 20% con respecto a los necesarios en *IPC*, lo que implica la eliminación de una menor cantidad de materia orgánica.

El polivinilalcohol (PVA) o el polietilenglicol (PEG) [21-24] son algunos de los portadores poliméricos que favorecen el proceso de formación de complejos polimerizables de tal forma que el polímero rodea y cubre los cationes o partículas *sol*, disminuyendo su movilidad y obstruyendo el sistema para reducir una aglomeración prematura. En el proceso de Pechini, la reacción clave del proceso se fundamenta en la quelación de los iones metálicos disueltos mediante el grupo carboxílico final del ácido cítrico sin embargo, gracias a las investigaciones llevadas a cabo por Gulgun y col. [25] sobre rutas de procesamiento basadas en PVA, se sabe que la quelación de los iones metálicos no es la única ruta posible para obtener precursores estables.

En este trabajo se presenta una ruta derivada de las anteriores. Se basa en la utilización únicamente de un compuesto orgánico quelante como es el etilenglicol (PCS-EG) [26]. Como en casos anteriores la mezcla de los constituyentes tiene lugar a escala atómica durante la formación del gel (polimerización), y esto se mantiene en la formación de la resina. Siempre que ninguno de los componentes se volatilice durante la descomposición y calcinación, la composición catiónica en el polvo obtenido puede ser idéntica a la de la disolución original. Al igual que en el resto de técnicas basadas en PCS, este vía genera menos materia orgánica residual que otras técnicas como las

basadas en técnicas de Pechini, lo que se ha demostrado que es muy positivo en la producción de polvo cerámico altamente sinterizable.

### **3.3.1.2. Procedimiento experimental**

Mediante este método se prepararon los tres tipos de materiales que recoge esta tesis: electrolito, ánodo y cátodo.

En primer lugar y con la finalidad de obtener 10 gramos del producto final en forma de óxidos, se disolvieron las cantidades adecuadas de los nitratos metálicos correspondientes en la menor cantidad de agua destilada posible. Una vez conseguida la disolución homogénea de los mismos, se añadieron a temperatura ambiente, 80 ml de un alcohol soluble en agua, como es el etilenglicol y 20 ml de ácido nítrico concentrado al 65 % de riqueza (*Panreac*).

La función del etilenglicol será la de prevenir el contacto entre cationes y limitar su aglomeración y precipitación. Puesto que la cantidad de polímero puede afectar a la distribución de cationes, una cantidad óptima del mismo resultará a nivel molecular en un polvo puro, altamente reactivo y homogéneo. Una cantidad insuficiente resultaría en la aglomeración de los cationes y una cantidad excesiva sería perjudicial en posteriores etapas de calcinación, donde sería necesario alcanzar unos tiempos o temperaturas de calcinación superiores para eliminar los restos de materia orgánica excedentes en el polvo. El método seguido en este trabajo es similar al descrito por Chen y col. [27] y utilizado para la síntesis y caracterización de películas finas de  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ .

Al calentar la disolución del precursor catiónico en presencia del polialcohol y del ácido nítrico, los cationes metálicos son quelados por el éster procedente de la oxidación del etilenglicol por parte del ácido. Durante el calentamiento, llevado a cabo a

temperaturas bajas  $\approx 80-120^{\circ}\text{C}$ , la reacción de polimerización va progresando y provocando la rápida deshidratación de la disolución que resulta en un líquido muy viscoso, esto es una *resina polimérica* sólida. La resina es completamente amorfa y retiene todos los cationes introducidos, sin evidencias de heterogeneidad. Posteriormente, la resina fue calentada lentamente a temperaturas superiores, con objeto de descomponer los constituyentes orgánicos, provocando la ruptura del polímero y su “carbonización”, sin que por ello se produzca una elevada segregación de los distintos cationes que permanecen atrapados en dicho residuo carbonizado. Los bloques carbonizados obtenidos fueron triturados en un mortero de ágata como paso previo a su calcinación.

### **3.3.2. OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS A PARTIR DE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN**

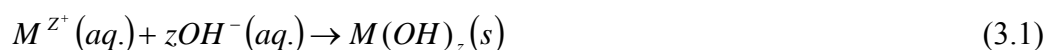
#### **3.3.2.1. Introducción**

Las técnicas de precipitación han sido ampliamente investigadas en la preparación de polvos de óxidos de alta pureza y tamaño submicrónico o incluso nanométrico [28-32].

En la síntesis de polvos cerámicos por precipitación química, los precursores, principalmente sales metálicas en disolución acuosa (nitratos o cloruros) o compuestos organometálicos en disolución alcohólica, se mezclan en primer lugar a escala atómica en un medio líquido y posteriormente tras la adición de un agente precipitante se originan precipitados que contienen los cationes de interés. El precipitado obtenido depende de los precursores y del agente precipitante, así se pueden obtener compuestos de baja solubilidad tales como, carbonatos, oxalatos, y principalmente hidróxidos, que

posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico de baja temperatura (pirólisis) para obtener polvos ultrafinos de los correspondientes óxidos.

La precipitación global de un óxido metálico hidratado se representa por medio de la siguiente reacción de hidrólisis [33]:



La reacción entre el catión y el agua origina la deposición de un precipitado de dicho catión metálico, al tiempo que iones  $H^{+}$  son liberados en disolución. El pH de la disolución ha de ser controlado añadiendo una base que neutralice los protones débiles, impidiendo así la redisolución del hidróxido.

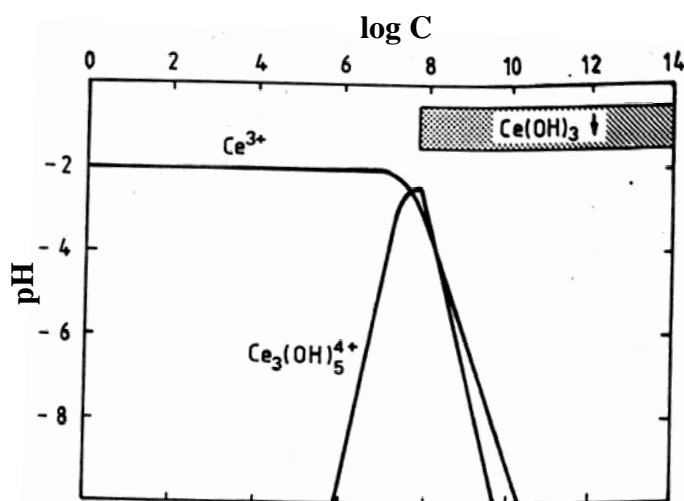
Cuando el sistema está constituido por dos o más tipos de precursores metálicos de naturaleza diferente pero de tamaño muy parecido y químicamente muy similares, la hidrólisis simultánea de los distintos cationes existe un control aun más riguroso del pH del proceso, de cara a mantener las condiciones óptimas de precipitación simultánea de los distintos componentes. En estos casos hay que prestar especial atención, puesto que las diferencias en el producto de solubilidad de las diferentes especies que están precipitando pueden provocar una precipitación no uniforme de los componentes, que conduzca a una segregación del material precipitado. Solamente en el caso de que los cationes en cuestión tengan unos productos de solubilidad similares, precipitarán cuantitativamente al mismo pH y al proceso en sí se le denominará *coprecipitación*.

Impurezas debidas a los agentes precipitantes, precipitaciones incompletas por la formación de complejos solubles con otros iones presentes en el medio, o pérdidas de material por una incorrecta operación de lavado con las consecuentes desviaciones estequiométricas, son problemas comunes al proceso de precipitación [34].

### 3.3.2.2. Procedimiento experimental

El método seguido consiste en la precipitación simultánea de las sales catiónicas correspondientes mediante la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante.

La técnica de precipitación se llevó a cabo únicamente para la obtención de polvos cerámicos  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . Ambos hidróxidos,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  y  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  precipitan en un rango de valores de pH muy próximo, entre 7,5 y 8 y, además, no son anfóteros y no se disuelven en medios alcalinos, por lo que no hay problemas de redisolución de los precipitados obtenidos. En la figura 3.1 se representa el diagrama log C-pH para el caso de  $\text{Ce}^{3+}$ .



**Figura 3.1.** Diagrama log C-pH para el  $\text{Ce}^{3+}$ .

El procedimiento llevado a cabo se resume en tres pasos básicamente. En una primera etapa se disolvieron en agua destilada cantidades apropiadas de los precursores catiónicos en forma de nitratos metálicos,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hasta obtener una disolución de concentración 0.1 M. En una segunda etapa la disolución fue calentada a  $\sim 80^\circ\text{C}$  y sometida a agitación magnética, con el fin de favorecer una perfecta disolución y homogeneización de los precursores catiónicos. Una vez disueltos

los nitratos metálicos y la disolución perfectamente transparente, fue añadida gota a gota sobre la misma una solución al 50% de  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ . Durante el proceso de precipitación, la adición del agente precipitante debe ser muy lenta y acompañada de una agitación vigorosa y constante para minimizar al máximo las diferencias locales en el pH, y facilitar una mezcla lo más íntima posible de los materiales de partida. Es en este preciso momento cuando comienza el proceso conocido como digestión, es decir, el crecimiento de las partículas de precipitado más grandes a expensas de las más finas mientras el precipitado está en disolución, con este proceso se evita que ciertas impurezas se absorban a la superficie de las partículas al disminuir la superficie específica de área. Una vez completada la precipitación, momento en el que se pasa de una disolución violácea muy líquida a una disolución viscosa y turbia de color amarillento, fenómeno debido a la oxidación del catión  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ , continuó en agitación durante 4h más añadiéndose un exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con el fin de evitar pérdidas de material por una precipitación incompleta. El pH inicial de la mezcla se mantuvo entre los valores de 6-7 y fue aumentando conforme se añadía el agente precipitante hasta un pH próximo a 10, momento en el que la precipitación fue cuantitativa [35].

Después de filtrado, el precipitado se lavó para mejorar su pureza, primero con agua destilada para eliminar los posibles restos de iones  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc. y a continuación con etanol (99.5% de pureza, *Merck*). Cada etapa de lavado fue controlada mediante el análisis por difracción de rayos X del polvo obtenido. Éste fue secado en una estufa a 60°C durante 24 horas y molido en un mortero de ágata. Finalmente fue tamizado a través de una malla de 63  $\mu\text{m}$  con objeto de eliminar posibles aglomerados y agregados en el polvo antes de su calcinación.

En ambos métodos de procesamiento, PCS-EG y coprecipitación, los polvos fueron calcinados a distintas temperaturas en una mufla Termiber HP 250 (España). Posteriormente fueron sometidos a un proceso de molienda por atrición durante 2h en etanol y finalmente se tamizaron por una malla de 63  $\mu\text{m}$ .

### **3.3.3. TÉCNICA DE PROCESAMIENTO: Adición de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ a un polvo de ceria-gadolinia comercial**

Se pretende que la presencia de óxidos que poseen un bajo punto de fusión, como por ejemplo el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , mejore la densificación de materiales cerámicos de ceria-gadolinia al promover un mecanismo de sinterización vía fase líquida. A continuación se describe el procedimiento experimental llevado a cabo.

El aditivo (0.2 a 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), en forma de nitrato de bismuto [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], fue disuelto en agua y posteriormente añadido a una suspensión del polvo comercial  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  en etanol manteniendo una fuerte agitación. Tras su secado a 120°C durante 2h, con la consecuente eliminación de los nitratos en forma de  $\text{NO}_x$ , el polvo fue calcinado a 700°C durante 2h, con objeto de eliminar cualquier resto de materia orgánica. Posteriormente fue molido en mortero de ágata y tamizado en una malla de 63  $\mu\text{m}$ .

## **3.4. CONFORMADO DE LAS PIEZAS EN VERDE**

El conformado de las piezas en verde se realizó mediante procedimientos mecánicos de prensado, uniaxial y/o isostático.

El prensado uniaxial consiste en la compactación de un polvo o material granulado (polvo semiseco con unas gotas de aglomerante al 20% en acetona y

tamizado por una malla de 300  $\mu\text{m}$ ), introducido en un molde rígido al aplicar una presión externa, en nuestro caso de 2000  $\text{kp}/\text{cm}^2$ .

En el prensado isostático, el polvo se introduce en un molde flexible que a su vez es introducido en un aceite en el interior de una cámara a presión, la cual se ejerce simultáneamente en toda la masa a compactar, por lo que no existen los gradientes de presión y densidad característicos del prensado uniaxial. No obstante, este tipo de conformado no permite alcanzar un buen acabado superficial.

Las muestras fueron compactadas, generalmente, mediante prensado isostático a 200 MPa, en barritas de  $\approx 4\text{mm}$  de diámetro, que fueron posteriormente cortadas en piezas cilíndricas de caras planoparalelas de  $\approx 6\text{mm}$  de altura, para realizar posteriores estudios dilatométricos y de densificación.

El prensado uniaxial se llevó a cabo en la conformación de discos para el cálculo de las propiedades eléctricas del material, donde un buen acabado superficial y unas dimensiones específicas,  $\approx 1\text{ cm}$  de diámetro y  $\approx 2\text{-}3\text{ mm}$  de espesor, son estrictamente necesarias. Las presiones alcanzadas fueron de aproximadamente 2000  $\text{kp}/\text{cm}^2$ .

En otras ocasiones, como en la formación de pares electrolito/electrodo, se utilizaron ambos métodos. Una primera etapa por prensado uniaxial a bajas presiones ( $\sim 1000\text{ kp}/\text{cm}^2$ ) para conformar los sándwiches, y en una etapa posterior se procedió a su compactación a altas presiones (200 MPa) mediante prensado isostático.

### **3.5. SINTERIZACIÓN**

Los compactos en verde fueron sinterizados en aire en todos los casos, en un horno de cámara de la marca Carbolite (Taiwán) cuya temperatura máxima de trabajo es



de 1700°C. La cámara está fabricada en fibra de alúmina, tiene 6 elementos calefactores de disiliciuro de molibdeno en las paredes laterales y el termopar está situado en la pared posterior. El horno posee un controlador de temperatura Eurotherm 92i. En ciertas ocasiones también fue utilizado un horno de la firma Agni GMBH (Aachen, Alemania) cuya temperatura máxima de trabajo es de 1700°C y consta de un controlador de temperatura Eurotherm 2416. El rango de las temperaturas de sinterización así como las velocidades de calentamiento y enfriamiento de los tratamientos térmicos fueron seleccionados en función de los materiales.

### **3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS**

#### **3.6.1. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO**

El tamaño medio de partícula,  $d_{50}$  (un 50% de las partículas presentan un diámetro medio por debajo del valor que indica  $d_{50}$ ), así como la distribución de tamaños de los distintos polvos cerámicos preparados se obtuvo mediante un contador Láser Coulter LS130 de Malvern Instruments (Reino Unido). Este sistema de medida se basa en la difracción que experimenta un haz láser de He-Ne ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) al interaccionar con las partículas de sólido.

Este equipo permite determinar tamaños de partícula entre 0.5 y 800 $\mu\text{m}$ . Para partículas por debajo de las 0.5 $\mu\text{m}$  el equipo realiza la determinación mediante dispersión diferencial de luz polarizada. Como dispersante de las suspensiones acuosas se utilizó dolapix, combinado con un tratamiento de ultrasonidos de alta potencia, con objeto de romper los aglomerados débiles.

### 3.6.2. SUPERFICIE ESPECÍFICA

El conocimiento de la superficie específica de un polvo es un claro indicativo de cómo se comportará éste durante la sinterización. La determinación de la superficie específica de los diferentes polvos calcinados se llevó a cabo mediante el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Tellar (BET) [36] de curvas de adsorción de gases. El fundamento de la técnica se basa en el principio de adsorción de un volumen dado de moléculas de gas, en nuestro caso  $N_2$ , sobre la superficie de las partículas de polvo. Mediante este método, es posible medir superficies específicas tan bajas como de  $0.025 \text{ m}^2/\text{g}$  y tan altas como de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , dentro de un margen de error del 10%.

El equipo empleado para realizar las medidas fue un Monosorb Surface Area Analyzer de la firma Quantachrome Corporation (EE.UU.), modelo MS-16.

### 3.6.3. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG)

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando una muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante y en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte. Por otra parte, con el análisis termogravimétrico (TG) se detectan las variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio.

Las curvas de ATD y TG se obtuvieron simultáneamente en un termoanalizador de la firma Netzsch (Alemania), modelo STA-409, que incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch (Alemania) para el horno. Para ello, las muestras

fueron depositadas sobre crisoles de platino, empleándose alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) calcinada como material de referencia. Los ensayos se realizaron en aire a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Ambas técnicas se utilizaron para determinar las temperaturas más adecuadas de calcinación de los precursores y conseguir así el estado más reactivo de los polvos cerámicos correspondientes.

### **3.6.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)**

Para el estudio de los materiales por Difracción de Rayos X se aplicó la técnica de polvo de Hull-Debye-Scherrer [37].

- Identificación de fases

Las fases presentes en los polvos se determinaron comparando la posición de sus líneas de difracción y sus intensidades con los datos que existen en una gran base de datos (*The powder diffraction files* mantenido por el Joint Comitee on Powder Diffraction Standard, JCPDS [38]).

- Parámetros de red de soluciones sólidas

El polvo cerámico a analizar fue mezclado homogéneamente con un patrón interno (silicio o alúmina), en una proporción 1:4 (patrón:polvo cerámico). El patrón interno es fundamental para corregir las posibles desviaciones en las posiciones  $2\theta$  de los planos de reflexión debidas a desviaciones intrínsecas del equipo.

El espaciado entre los planos ( $d$ ) y los índices de Miller asignados a cada plano, fueron introducidos como variables en un programa de ajuste (ZABC) desarrollado en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC [39]. Este programa se basa en la relación

teórica entre los índices de Miller y las dimensiones de los parámetros de red, teniendo en cuenta el tipo de simetría [40]. La determinación del ajuste se realizó mediante el método de mínimos cuadrados.

- Tamaño de cristalito de polvo calcinado

Una partícula cristalina es generalmente un cristal imperfecto que presenta una estructura tipo mosaico conformada por la agregación de numerosas partículas más pequeñas. Éstas son consideradas como las unidades de la estructura y su tamaño se le denomina *tamaño de cristalito*. La anchura de los picos de difracción está relacionada directamente con el tamaño de cristalito, de forma que midiendo su semianchura ( $B_{\text{muestra}}$ ) y eliminando el efecto intrínseco del equipo de medida, se puede calcular el valor de este parámetro. La contribución del instrumento se determina utilizando una muestra patrón, generalmente silicio o alúmina, con cristalitos de un tamaño >100-200 nm. El tamaño de los dominios de difracción que conforman la partícula se calculó mediante el programa *PeakFit4* basado en la ecuación de Scherrer [37]:

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

donde  $K$  es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristalito (para el caso de esferas toma un valor de 0.94),  $\lambda$  es la longitud de onda de la línea  $K_{\alpha 1}$  del cobre,  $\theta$  el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes,  $D_{(hkl)}$  el tamaño de cristalito medido perpendicularmente a la familia de planos  $(hkl)$ , y  $\beta$  es la semianchura del pico debido al tamaño de cristalito, donde a su vez:

$$\beta^2 = B_{\text{muestra}}^2 - B_{\text{patrón}}^2 \quad (3.5)$$

siendo  $B_{muestra}$  y  $B_{patrón}$  las anchuras (en radianes) de pico a la mitad de la altura de los máximos de difracción de la muestra y del patrón, respectivamente. El pico a medir fue siempre el de mayor intensidad, a condición de que no interfiriera con otros, y solamente se tuvo en cuenta la componente  $K_{\alpha 1}$  de la radiación.

Para la técnica se empleó un difractómetro Siemens (Alemania) modelo D5000 con un generador Kristalloflex 710 totalmente computarizado. Las condiciones de trabajo empleadas fueron un voltaje de 50 kV y una intensidad de 30 mA y unas velocidades de barrido de  $2^\circ 2\theta/\text{min}$ , para el caso de estudios rutinarios de identificación de fases, y de  $0.5^\circ 2\theta/\text{min}$  cuando los difractogramas eran para la determinación del tamaño de cristalito o de parámetros de red. La radiación utilizada fue la  $K_{\alpha}$  del Cu caracterizada por las líneas  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) y  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1.54431 \text{ \AA}$ ), con filtro de Ni, para ángulos  $2\theta$  entre  $20$  y  $75^\circ$ . Además, se empleó un portamuestras rotatorio (30 rpm) para minimizar la influencia del tamaño de grano y de la orientación cristalina sobre la intensidad de las señales obtenidas. La radiación  $K_{\alpha 2}$  fue eliminada en la determinación de los tamaños de cristalito a través de un programa comercial (EVA) utilizado para el análisis de los difractogramas.

### **3.6.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

Tanto los polvos precursores como los calcinados, así como la fractura de los compactos en verde, se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido con el objeto de conocer la morfología de los mismos y su estado de aglomeración. Para ello se utilizó un microscopio electrónico Zeiss modelo DSM 950 con un poder de

resolución de 7nm y una profundidad de campo de 50nm. El voltaje acelerador fue de 20kV.

Además, para una observación más detallada del polvo se empleó un microscopio electrónico de emisión de campo Hitachi S-4700 FE-SEM con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV.

Las muestras en forma de polvo se dispersaron directamente sobre el portamuestras y posteriormente se metalizaron con una capa de oro de aproximadamente 100 Å para conseguir una superficie conductora.

#### **3.6.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)**

La microscopía electrónica de transmisión (MET) se utilizó para obtener una mejor información sobre la forma, tamaño y conformación de las partículas de polvo.

El equipo empleado para la observación de las muestras en polvo fue un microscopio de alta resolución (4 nm) Hitachi H-7100 de 125 kV.

Las muestras de polvo a estudiar se dispersaron en un medio alcohol y posteriormente se depositaron sobre una rejilla de cobre. A su vez, se cubrieron con una película de carbono (*Holey Carbon film*) para mejorar el contraste.

#### **3.6.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) [41]**

Es útil para establecer estructuras de complejos que contienen aniones, identificar y cuantificar los constituyentes de una mezcla de varias fases cristalinas, o bien, para seguir una determinada reacción química.

El principio de esta técnica se basa en la absorción de fotones, por parte de la muestra, con energía correspondiente a la región del infrarrojo. Cuando la frecuencia del haz que incide sobre la molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita y genera una transición entre niveles de vibraciones de la molécula, dentro del estado electrónico en el que se encuentre. Esta excitación produce un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula, dando lugar a una serie de bandas que configuran el espectro IR.

En la preparación de las muestras se mezcló  $\approx 1\text{mg}$  de polvo con  $\approx 100\text{mg}$  de KBr. La mezcla se realizó mediante una suave molienda en un mortero de ágata, para posteriormente ser prensada en forma de disco. Los espectros de FT-IR fueron registrados utilizando un equipo Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1760 X, con un rango de radiación infrarroja entre  $400$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPACTOS**

#### **3.7.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)**

Para la identificación de las fases cristalinas en las muestras sinterizadas, se molieron previamente en un mortero de carburo de tungsteno y se siguió la metodología y el equipo indicado en el apartado 3.6.6.

#### **3.7.2. DILATOMETRÍA**

Dicha técnica permite observar los cambios dimensionales que experimenta una muestra compactada cuando se le somete a un determinado tratamiento térmico [42]. En

consecuencia, la dilatometría permite realizar estudios dinámicos de los procesos de reacción-sinterización y diseñar los ciclos de tratamiento térmico.

Los ensayos dilatométricos se realizaron en un equipo de la firma Netzsch (Alemania) modelo 407/E. El equipo consiste básicamente en un horno eléctrico horizontal con un termopar, tipo S (Pt90/Rh10), junto al cual se coloca la muestra, y de un palpador mecánico que registra de manera continua las variaciones dimensionales de la muestra asociándolas a las temperaturas de medida. El tubo-soporte del horno es de alúmina recristalizada de alta pureza bobinado con fibra de grafito como elemento calefactor, de tal manera que la temperatura sea uniforme en el centro del horno. Para evitar la oxidación del grafito durante todo el proceso de calentamiento y enfriamiento se hace pasar un flujo de argón en la cámara de la resistencia.

Las condiciones de trabajo fueron variables, dependiendo de los materiales a estudiar, así se emplearon diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento, entre 2 y 5°C/min y en un rango de temperaturas entre 20°C y 1550°C en aire. Las medidas se realizaron utilizando cilindros de 4 mm de diámetro y 6 mm de altura con sus caras planoparalelas para hacer que las contracciones o expansiones de la muestra fueran correctamente detectables por el palpador. Durante el tratamiento de los datos se corrigieron las contribuciones del soporte y el palpador, determinadas por calibración previa.

### **3.7.3. DENSIDAD APARENTE**

La densidad aparente de los compactos en verde, se calculó a partir de las dimensiones geométricas de la muestra. Suponiendo todas las muestras como cilindros, la densidad en verde viene dada mediante la siguiente relación:



$$\rho_{verde} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 \cdot h} \quad (3.6)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra,  $r$  es el radio de la muestra y  $h$  su altura.

Por otra parte, la densidad aparente de los compactos sinterizados,  $\rho$ , fue determinada mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua destilada, siguiendo una metodología semejante a la empleada en la determinación de la densidad de muestras cerámicas, estipulado en la norma EN 1389:2003. Para ello se ha utilizado una cesta suspendida en un brazo de una balanza monoplano de precisión PE 300, marca Metler (Suiza) que permite medir la masa de las muestras sumergidas en agua. La expresión de la densidad aparente viene dada por:

$$\rho = \rho_{agua} \frac{m_{aire}}{m_{saturado} - m_{agua}} \quad (3.7)$$

donde  $\rho_{agua}$  es la densidad en agua a la temperatura de medida,  $m_{aire}$  es la masa en aire de la muestra seca,  $m_{saturado}$  es la masa de la muestra al extraerla del agua y  $m_{agua}$  es la masa de la muestra sumergida en el agua. Si la muestra no es porosa,  $m_{saturado} = m_{aire}$ .

Para estos cálculos fue utilizada una balanza de precisión Mettler AB104 con un error de 0.001g.

#### **3.7.4. POROSIMETRÍA DE MERCURIO**

Una forma de estimar la cantidad de poros en un material, así como su tamaño y distribución, es la porosimetría de mercurio (Hg). Esta técnica consiste en la medida del volumen de mercurio que penetra en una muestra porosa a medida que incrementamos la presión.

La relación entre la presión de mercurio y el tamaño de poro se obtiene de acuerdo con el modelo de poro cónico de Washburn [43]

$$P = \frac{-4\gamma \cos \theta}{D} \quad (3.8)$$

en donde  $D$  representa el menor diámetro de poro que se puede llenar con mercurio al aplicarle una cierta presión  $P$ ,  $\gamma$  es la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  el ángulo de contacto que forman el mercurio y la muestra.

Los ensayos se realizaron en un porosímetro de mercurio Autopore II 9220 Micromeritics con un poder de resolución de  $\pm 1\%$ . Los ensayos se realizaron sobre muestras compactadas mediante prensado isostático. Se empleó una presión de intrusión de mercurio desde  $4 \times 10^{-3}$  hasta 400 Mpa, cubriendo un amplio rango de porosidad con un radio efectivo desde unas cuantas micras hasta nanómetros.

### 3.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para realizar el estudio microestructural las superficies de cada una de las muestras sinterizadas, éstas se pulieron hasta conseguir el brillo especular. Para ello, en primer lugar las muestras fueron embutidas en resina Epofix-EPOES que fragua a temperatura ambiente al ser mezclada con un endurecedor Epofix-EPOAR, ambos de la marca Struers (Dinamarca), sin sufrir apenas retracción y adquiriendo una dureza adecuada para el proceso de pulido. El desbastado se realizó con papel de carburo de silicio utilizando agua como agente lubricante y refrigerante. El pulido se realizó en tres etapas utilizando suspensiones de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$  de la marca Struers y aceite como lubricante y refrigerante de la misma marca. El equipo utilizado fue una Vibromet

de la firma Struers. Posteriormente, las muestras fueron atacadas térmicamente durante aproximadamente 10 min. a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 15°C/min y a una temperatura del orden de al menos un 10% inferior a la temperatura de sinterización, con objeto de resaltar los bordes de grano y otros detalles microestructurales.

### **3.8.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA (MOLR)**

Para una primera observación de la calidad del pulido realizado, de la efectividad del ataque térmico, de su microestructura y porosidad y de la homogeneidad de las mismas, se empleó un microscopio óptico Carl Zeiss (Alemania) H-P1.

### **3.8.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

Las superficies pulidas y atacadas térmicamente, así como las fracturas, fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido para analizar su microestructura, tamaño de grano y fases presentes. La metodología y preparación de las muestras fue similar a la explicada en el apartado 3.6.5. El equipo incorpora una microsonda EDX Noran para microanálisis por dispersión de energía de Rayos X provista de software de adquisición de datos System Six, el cual permite analizar cualitativa y cuantitativamente la composición química de la muestra.

### **3.8.3. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO**

La determinación del tamaño promedio de grano de las muestras sinterizadas se llevó a cabo sobre micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y

utilizando el método de intersección de línea, haciendo uso de la corrección de Fullmann [44, 45] sobre un mínimo de 300 granos.

En el caso de sistemas monofásicos, este método relaciona la longitud total  $L$  de las líneas trazadas al azar sobre la micrografía, con el número de intersecciones que se producen entre las líneas y los bordes de grano, según la ecuación:

$$d_{50} = \frac{F \times f \times L}{N} \quad (3.9)$$

donde  $d_{50}$  es el tamaño medio de grano ( $\mu\text{m}$ ),  $F$  es el factor de forma ( $\sim 1.5$  para el caso de partículas esféricas),  $f$  es el factor de escala ( $\mu\text{m}$  reales/mm medidos en foto),  $L$  es la longitud de cada línea sobre la que se miden las intersecciones (mm) y  $N$  el número de intersecciones a lo largo de la longitud de la línea.

Cuando el sistema consta de dos fases, A y B, el tamaño de grano promedio de la fase A,  $d_A$ , se calcula según la ecuación 3.10.

$$d_A = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\left( \frac{N_{\text{intersecciones A con línea}}}{L} \right)}{\left( \frac{N_{\text{granos totales A}}}{S} \right)} \quad (3.10)$$

donde  $N_{\text{intersecciones A con línea}}$  es el número total de intersecciones de granos A a lo largo de la línea de longitud  $L$ ,  $N_{\text{granos totales A}}$  es el número total de granos tipo A presentes en la micrografía de área  $S$ .

Para el caso de sistemas con dos fases, el tamaño promedio de grano obtenido por el método de intersección fue contrastado con los obtenidos mediante el Análisis de Imagen. Dicho analizador mide el área de cada grano y transforma su superficie irregular en un círculo de diámetro equivalente. Para que este método sea fiable es

necesario realizar el conteo sobre el mayor número posible de partículas o granos. Esta técnica se realizó con un procesador de imágenes provisto de un programa de análisis Leica Qwin de Leica Microsystems.

### **3.9. TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

#### **3.9.1. CONDUCTIVIDAD A FRECUENCIA FIJA: Resistividad eléctrica**

Para medir la resistividad (que se define como la inversa de la conductividad) hacemos pasar un flujo de corriente con frecuencia fija por la muestra, conocido el voltaje aplicado (V), y a través de la medición de la intensidad entre las dos puntas, el programa calcula directamente el valor de la resistencia (R) del material según la ley de Ohm ( $V=IR$ ). Una vez obtenida la resistencia eléctrica calculamos la resistividad,  $\rho$ , mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (3.11)$$

en donde  $R$  es la resistencia de la muestra,  $A$  el área de la sección transversal al paso de la corriente y  $L$  la longitud entre los electrodos.

Para realizar las medidas de resistividad eléctrica en CA se empleó un analizador de impedancias de baja frecuencia LF Hewlett Packard modelo 4192 y se fijó la frecuencia de trabajo en 10kHz, realizando las medidas a 700°C.

### 3.9.2. CONDUCTIVIDAD A FRECUENCIA VARIABLE: Espectroscopía de Impedancia Compleja

La Espectroscopía de Impedancia Compleja es una técnica experimental de caracterización para el estudio de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales cerámicos conductores y de sus interfaces [46].

Esta técnica consiste en la aplicación a la muestra, de un potencial eléctrico  $V(t) = V_0 \sin \omega t$ , medir la intensidad que atraviesa el circuito  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ , y deducir la variación de su impedancia en función de la frecuencia de la señal. La diferencia de fase entre el potencial sinusoidal aplicado y la corriente sinusoidal resultante se representa como  $\phi$ , y el vector de impedancia se define como la magnitud dada por la relación:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad (3.12)$$

Teniendo en cuenta la relación de Euler:

$$e^{-i\phi} = \cos \phi - i \sin \phi \quad (3.13)$$

La ecuación de la impedancia viene dada por la relación:

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = Z_0 e^{-i\phi} = Z_0 \cos \phi - i Z_0 \sin \phi \quad (3.14)$$

que permite expresar esta magnitud como un vector definido en el plano complejo  $-Z_{\text{imaginaria}}$  o  $-Z'' = Z_{\text{real}}$  o  $Z'$ , y en donde el extremo del vector impedancia describe, en función de la frecuencia, una curva característica del sistema estudiado.

Esta forma de visualización de la impedancia en función de la frecuencia se conoce por el nombre de función de Nyquist.

Así pues, lo que se hace es obtener la impedancia eléctrica del material estudiado, separando las componentes real e imaginaria. Variando la frecuencia en el rango deseado se puede obtener información acerca de los distintos procesos eléctricos que tiene lugar en el sistema objeto de estudio. La manera más sencilla de analizar los resultados consiste en asimilar el modelo físico a un circuito eléctrico, denominado *circuito equivalente*.

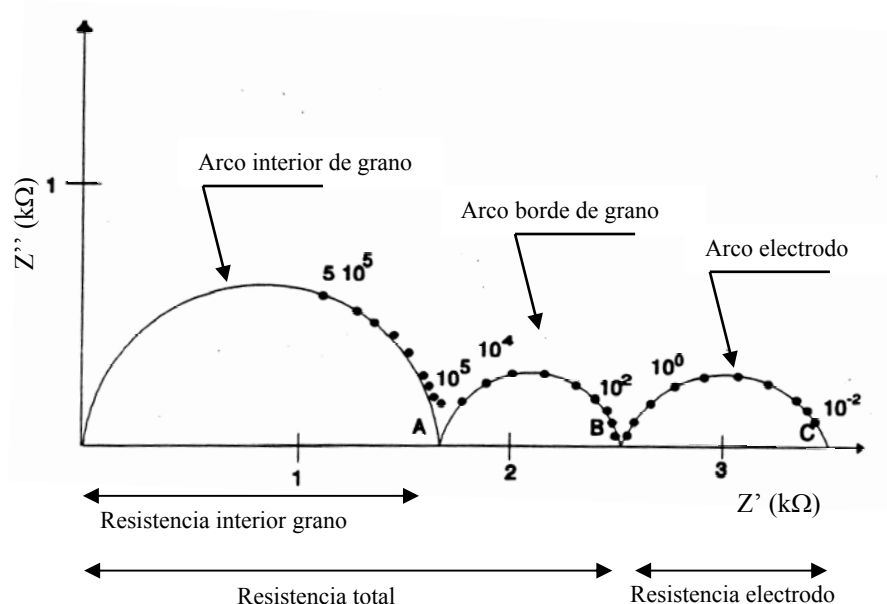
Por ejemplo, a temperaturas relativamente bajas, el diagrama Nyquist que se obtiene cuando se aplica un campo eléctrico alterno a un disco cerámico conductor consta de tres arcos de impedancia, tal y como se representa en la figura 3.2. Cada uno de estos arcos se puede asimilar a una resistencia y una capacitancia en paralelo (R//C).

El primero de los arcos, que corresponde a altas frecuencias, se asocia con las propiedades conductoras del interior de grano y la conductividad de interior de grano (Bulk) se calcula a partir de la resistencia específica, que viene dada por la intersección de dicho arco con el eje  $Z'$ , y por las dimensiones de la muestra según la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \bullet \frac{l}{S} \quad (3.15)$$

A frecuencias intermedias aparece un segundo semicírculo relacionado con el efecto bloqueante que sufren los iones conductores al atravesar los bordes de grano. La resistencia medida en la segunda intersección con el eje  $Z'$  y su correspondiente conductividad se denomina resistencia y conductividad total.

El último arco, que puede aparecer asociado a los anteriores, aparece a bajas frecuencias, y se relaciona con fenómenos de interfase electrodo-electrolito. La respuesta eléctrica del electrodo es muy dependiente de la presión de oxígeno en equilibrio.



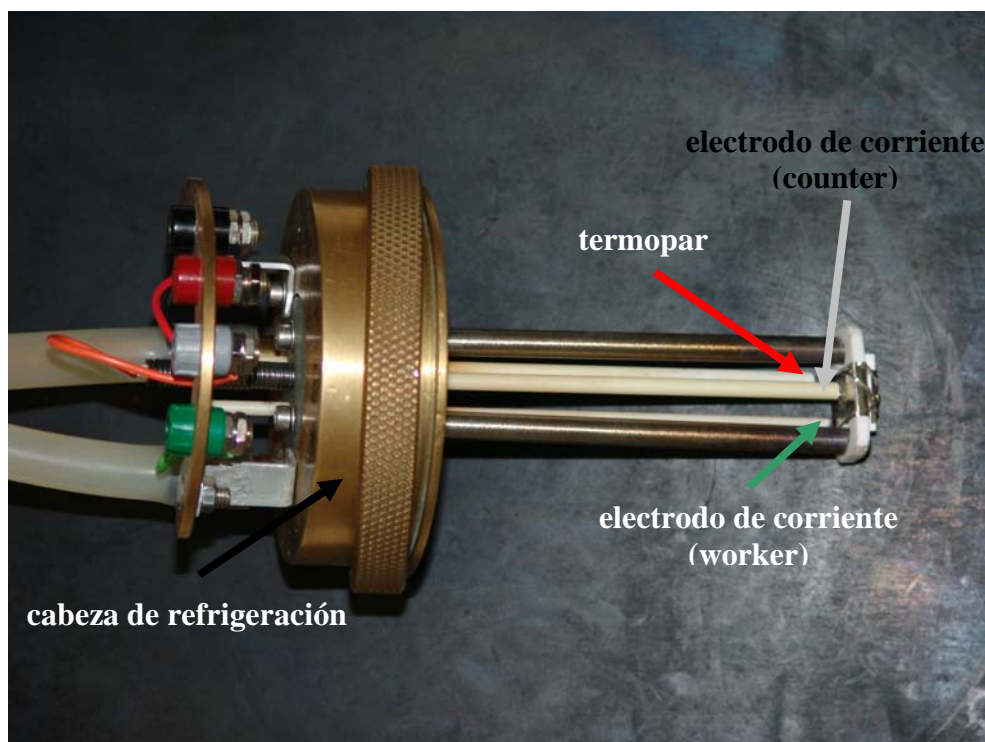
**Figura 3.2.** Espectro de impedancias ideal de un material cerámico.

Los análisis de espectroscopía de impedancia descritos en esta tesis se llevaron a cabo sobre discos del orden de 1 cm de diámetro y 2-3 mm de espesor, sinterizados a la temperatura deseada y electrodados posteriormente.

Sobre ambas caras del disco a medir, desbastadas de forma que la rugosidad fuera mínima, se aplicaron con un pincel sendas capas de pasta de plata de la marca Dupont (Francia) que posteriormente se trataron a 700°C durante 2 h. El disco electrodado se sujetó a un portamuestras de alúmina recubierto de lámina de platino, como se observa en la figura 3.3, que fue introducido en un horno tubular.

La temperatura de trabajo se varió con la ayuda de un controlador electrónico Eurotherm 2404 que permitía una exactitud de  $\pm 1^\circ\text{C}$  y una gran estabilidad en la temperatura alcanzada durante el tiempo de barrido en frecuencia (2 minutos aproximadamente).





**Figura 3.3.** *Portamuestras utilizado para los ensayos eléctricos en aire.*

En el caso de los electrolitos, las medidas eléctricas se realizaron en atmósfera de aire entre 200 y 500°C. El registro de impedancias se obtuvo conectando la muestra a un analizador de impedancias Hewlett Packard que tiene una respuesta en frecuencia desde 0.01 a 10000 kHz, interpretándose los resultados gracias a un programa desarrollado en el ICV.

En los ánodos, las medidas eléctricas se realizaron en atmósfera inerte de argón entre 50 y 700°C. El registro de impedancias se obtuvo con un analizador de impedancias HP-4294A que trabaja en un rango de frecuencias desde 40 Hz a 110MHz.

Finalmente, las medidas eléctricas de los materiales catódicos se realizaron mediante la técnica de dos puntos en corriente alterna, en un analizador de impedancias HP-4192 entre 25 y 400°C.

### 3.10. REFERENCIAS

1. Lee S.J. & Kriven W.M., "Crystallization and densification of nano-size amorphous cordierite powder prepared by a PVA solution polymerization route", *Journal of the American Ceramic Society*, **81** (10), 1998, 2605-2612.
2. Gulgun M.A., Nguyen M.H. & Kriven W.M., "Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (3), 1999, 556-560.
3. Marcilly C., Courty P. & Delmon B., "Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors", *Journal of the American Ceramic Society*, **53** (1), 1970, 56.
4. Lessing P.A., "Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors", *American Ceramic Society Bulletin*, **68** (5), 1989, 1002-1007.
5. Chu X., Chung W.I. & Schmidt L.D., "Sintering of Sol-Gel-Prepared Submicrometer Particles Studied by Transmission Electron-Microscopy", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (8), 1993, 2115-2118.
6. Makishima A., Kubo H., Wada K., Kitami Y. & Shimohira T., "Yellow Coatings Produced on Glasses and Aluminum by the Sol-Gel Process", *Journal of the American Ceramic Society*, **69** (6), 1986, C127-C129.
7. Dauscher A., Wehrer P. & Hilaire L., "Influence of the Preparation Method on the Characteristics of TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Supports", *Catalysis Letters*, **14** (2), 1992, 171-183.
8. Salze H., Odier P. & Cales B., "Elaboration of Fine Micropowders from Organometallic Polymers Precursors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **82** (1-3), 1986, 314-320.
9. Uhlmann D.R. & Rajendran G.P., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", ed. Mackenzie J.D. & Ulrich D.R., 1988, New York: John Wiley & Sons, 241-253.
10. Wang Z.L., Liu Y. & Zhang Z., "Handbook of Nanophase and Nanostructures Materials" en *Synthesis*, editor: Kluwer, Vol. 1, 2003, New York: Academic/Plenum Publishers.

11. Pechini M., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. 1967, No. 3 330 697: U.S.
12. Mogensen M., Lindegaard T., Hansen U.R. & Mogensen G., "Physical-Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel-Cell Anodes of Doped CeO<sub>2</sub>", *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (8), 1994, 2122-2128.
13. Duran P., Tartaj J., Capel F. & Moure C., "Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis", *Journal of the European Ceramic Society*, **23** (12), 2003, 2125-2133.
14. Duran P., Capel F., Gutierrez D., Tartaj J.I. & Moure C., "Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method", *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (9-10), 2002, 1711-1721.
15. Duran P., "Sintering behavior and electrical properties of nanosized doped-ZnO powders produced by metallorganic polymeric processing", *Journal of the American Ceramic Society*, **84** (8), 2001, 1661-1668.
16. Kakihana M., "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6** (1), 1996, 7-55.
17. Huang K.Q., Feng M. & Goodenough J.B., "Synthesis and electrical properties of dense Ce<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **81** (2), 1998, 357-362.
18. Tai L.W. & Lessing P.A., "Modified Resin Intermediate Processing of Perovskite Powders .1. Optimization of Polymeric Precursors", *Journal of Materials Research*, **7** (2), 1992, 502-510.
19. Yamamoto S., Kakihana M. & Kato S., "A polymer complex solution route to the low-temperature synthesis of tetragonal Zr<sub>0.88</sub>Ce<sub>0.12</sub>O<sub>2</sub> with a reduced amount of organic substance", *Journal of Alloys and Compounds*, **297** (1-2), 2000, 81-86.
20. Kakihana M. & Yoshimura M., "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **72** (7), 1999, 1427-1443.
21. Lee S.J., Benson E.A. & Kriven W.M., "Preparation of Portland cement components by poly(vinyl alcohol) solution polymerization", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (8), 1999, 2049-2055.

22. Li X., Zhang H., Chi F., Li S., Xu B. & Zhao M., "Synthesis of nanocrystalline composite oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  with the perovskite structure using polyethylene glycol-gel method", *Materials science and Engineering*, **B18**, 1993, 209-213.
23. Duran P., Tartaj J. & Moure C., "Sintering behaviour of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders prepared by the polymer complex solution method", *Ceramics International*, **28** (7), 2002, 791-803.
24. Lee S.J., Lee H.K. & Cho K.S., "Densification and mechanical properties of multiphase ceramic composites fabricated by a polymer complexation route", *Journal of Ceramic Processing Research*, **6** (1), 2005, 85-89.
25. Gülgün M.A. & Kriven W.M., "A simple solution-polymerization route for oxide powder synthesis" en *Ceramic Transactions (Science, Technology, and Commercialization of powder synthesis and shape forming)*, editors: Kingsley J.J., Schilling C.H. & Adair J.H., Vol. 62, 1995, Westerville, OH: American Ceramic Society.
26. Duran P., Tartaj J., Rubio F., Pena O. & Moure C., "Preparation and sintering behaviour of spinel-type  $\text{Co}_x\text{NiMn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.2 \leq x \leq 1.2$ ) by the ethylene glycol-metal nitrate polymerized complex process", *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (12), 2005, 3021-3025.
27. Chen C.C., Nasrallah M.M. & Anderson H.U., "Synthesis and Characterization of  $(\text{CeO}_2)_{(0.8)}(\text{SmO}_{1.5})_{(0.2)}$  Thin-Films from Polymeric Precursors", *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (12), 1993, 3555-3560.
28. Duran P., Moure C. & Jurado J.R., "Sintering and Microstructural Development of Ceria-Gadolinia Dispersed Powders", *Journal of Materials Science*, **29** (7), 1994, 1940-1948.
29. Chiang Y.M., Lavik E.B. & Blom D.A., "Defect thermodynamics and electrical properties of nanocrystalline oxides: Pure and doped  $\text{CeO}_2$ ", *Nanostructured Materials*, **9** (1-8), 1997, 633-642.
30. Chiang Y., "Nonstoichiometry and electrical conductivity of nanocrystalline  $\text{CeO}_{2-x}$ ", *Journal of electroceramics*, **1** (1), 1997, 7-14.
31. Zhang T.S., Ma J., Kong L.B., Hing P. & Kilner J.A., "Preparation and mechanical properties of dense  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ceramics", *Solid State Ionics*, **167** (1-2), 2004, 191-196.

32. Chen H.I. & Chang H.Y., "Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **242** (1-3), 2004, 61-69.
33. Rahaman M.N., "Ceramic processing and sintering", 2<sup>a</sup> ed, 2003, New York: Dekker, M. Inc.
34. Alonso-Huitrón J.C., Tartaj J. & M.E. v.-C., "Preparación de Polvos por Métodos Avanzados", en *Introducción a la Electrocerámica*, Fernández J.F. & de Frutos J., Editors. 2003, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones: Madrid.
35. Djuricic B. & Pickering S., "Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders", *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (11), 1999, 1925-1934.
36. Brunauer S., P.H. E. & Teller E., *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, 1938, 309.
37. Klug H.P. & Alexander L.E., "X-Ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials", 2<sup>a</sup> ed, 1974, New York: John Wiley & Sons.
38. "Mineral powder diffraction file", Pensilvania, International Centre for diffraction Data (ICDD), 1999.
39. Gutierrez D., "Tesis Doctoral: Nueva familia de materiales cerámicos basados en manganitas de tierras raras", en Dpto. *Electrocerámica, Instituto Cerámica y Vidrio, CSIC*, 2001, Autónoma de Madrid: Madrid.
40. Ladd M.F. & Palmer R.A., "Structure Determination by X-ray Crystallography", 1994, New York: Plenum Press, 73-79.
41. Faraldos M. & Goberna C., "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", 2003, CSIC: Madrid.
42. Chan R.W. & Lifshin E., *Concise encyclopedia of Materials Characterization*. 1993, Pergamon Press: Oxford.
43. Washburn E.W., "Note on a method of determining the distribution of pores sizes in a porous material", *Proc. Nat. Acad. Sci.*, (7), 1921, 115-116.
44. Fullmann R.L., "Measurement of particle size on opaque bodies", *Journal of Metals (Trans. AIME)*, **197**, 1953, 447.
45. Fullmann R.L., "Measurement of approximately cylindrical particles in opaque samples", *Journal of Metals (Trans. AIME)*, **197**, 1953, 1267.

46. Macdonald J.R., "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems", 1987, New York: John Wiley & Sons.

## **Capítulo 4**

*Resultados experimentales: electrolito*

## 4.1. INTRODUCCIÓN

Entre los posibles materiales cerámicos basados en óxidos de estructura fluorita, aquellos basados en ceria dopada se constituyen como los mejores candidatos como electrolitos para su utilización en pilas SOFC de temperatura intermedia [1].

Las propiedades eléctricas del material dependen en gran medida de la pureza y homogeneidad composicional y de sus características microestructurales, es decir, densidad, porosidad, uniformidad en el tamaño y morfología de grano así como de los bordes de grano. Estos últimos bloquean el paso de las especies cargadas y en consecuencia actúan como depresores de la conductividad. Para intentar resolver algunas de estas incógnitas, Riess y col. [2] intentaron correlacionar la densidad con la conductividad iónica en muestras cerámicas del tipo  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  preparadas a partir de métodos convencionales (mezcla de los óxidos correspondientes) y métodos químicos (precipitación de hidróxidos, óxidos, oxalatos,...). Llegaron a la conclusión de que la obtención de unos menores valores de conductividad iónica en el caso de cerámicas obtenidas a partir de óxidos, era una consecuencia directa de la falta de homogeneidad en el material, es decir, una concentración de gadolinio diferente en el interior y en el borde de grano. Dragoo y Domínguez [3] en sus estudios sobre materiales  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ , publicaron una vez más que los materiales preparados vía química poseen una mejor distribución del dopante y en consecuencia una mejor respuesta eléctrica.

Otros estudios como los de Gerhardt y col. [4] reportan que la existencia de una fase amorfa rica en sílice localizada en los bordes de grano de cerámicas  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ) reducen su conductividad iónica. Así, son muchos los estudios donde se observa que la adición de co-dopantes en cantidades minoritarias poseen efectos



beneficiosos en las propiedades eléctricas de las cerámicas  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ , al limpiar sus bordes de grano.

A pesar de que actualmente en prácticamente todas las cerámicas, se sigue considerando a la sílice como la responsable de una baja conductividad iónica en el borde de grano, existen discrepancias al respecto y algunos autores [5, 6] siguen afirmando que el comportamiento característico del borde de grano es consecuencia de una distribución composicional no homogénea, independientemente de la presencia inherente de sílice en el material cerámico.

Por otra parte, a pesar de que se han realizado muchos estudios sobre la selección de la composición óptima de estos materiales cerámicos para la obtención de unos valores de conductividad adecuados, éstos estudios son en ocasiones algo contradictorios y a menudo inconsistentes. Si bien es cierto que la mayoría reportan que la ceria dopada con samaria es un buen candidato como electrolito SOFC [7, 8], también existen investigaciones que afirman que lo es la ceria dopada con gadolinia [9, 10]. De hecho, Steele [11] opina que la composición óptima para un electrolito SOFC que opere a 500°C estaría en una ceria dopada con gadolinia en una concentración entre 9 y 11% de átomos de gadolinio.

En esta Tesis se ha optado por la preparación de un electrolito de composición  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . En el primer apartado se plantean varias rutas de síntesis por vía química y se aborda principalmente su caracterización morfológica y composicional, microestructural y eléctrica. El segundo apartado se centra en la preparación de este electrolito a partir de un polvo comercial submicrónico y con la ayuda del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en el proceso de sinterización. Además se estudia el efecto del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre las propiedades eléctricas del material.

## 4.2. PREPARACIÓN MEDIANTE VÍA QUÍMICA

### 4.2.1. MÉTODO PCS-EG

#### 4.2.1.1. Síntesis de los polvos precursores

En primer lugar se han obtenido polvos nanoparticulados de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  mediante la preparación de una solución de complejos que contienen los cationes y son polimerizables con etilenglicol (PCS-EG).

Para favorecer el proceso de polimerización la disolución se mantuvo a la temperatura de 80°C durante 24h, adquiriendo ésta un color amarillento (color característico de la presencia de cationes  $\text{Ce}^{4+}$ ) y posteriormente la disolución se llevó lentamente a una temperatura de aproximadamente 130°C, así se mantuvo hasta la formación de un gel de color rojizo oscuro.

Al aumentar la temperatura en torno a 180°C ocurre una reacción muy enérgica, altamente exotérmica, que transforma al gel precursor en una especie de *hollín*, es decir, en una resina muy porosa con una expansión del volumen a gran escala.

El incremento de temperatura a aproximadamente 240°C convierte la resina esponjosa en un polvo granulado de color amarillo limón.

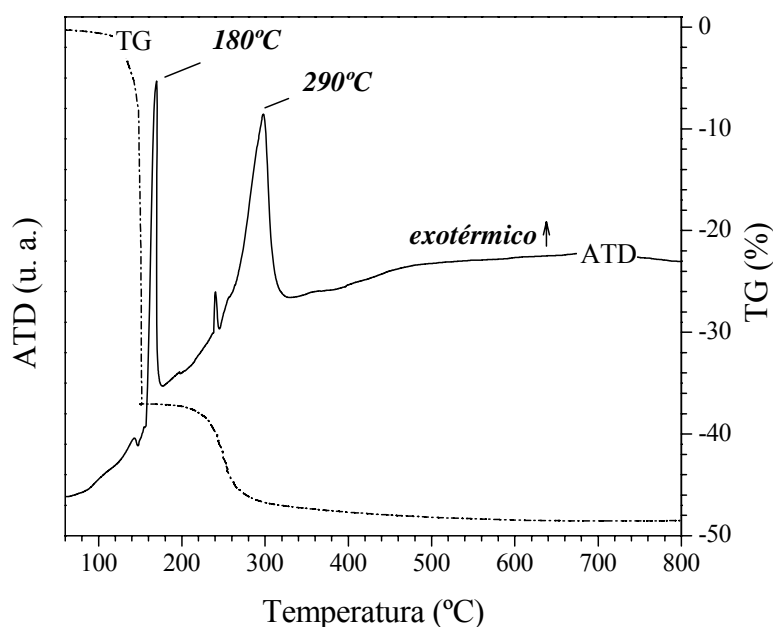
#### 4.2.1.2. Caracterización de los polvos precursores

Los cambios en la estructura química de los intermedios de reacción, desde la reacción de polimerización de la solución precursora, hasta el tratamiento térmico de los polvos precursores entre 240 y 400°C, fueron identificados mediante análisis térmico diferencial y termogravimetría, espectroscopía infrarroja y análisis por difracción de rayos X.

- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

Del análisis simultáneo de las curvas ATD y TG (figura 4.2.1), puede deducirse que la mayoría de los restos orgánicos y otras especies volátiles no son eliminadas hasta una temperatura superior a 600°C. El calentamiento a aproximadamente 130°C provoca la eliminación de la mayoría del exceso de agua y alcohol, se liberan gases del tipo  $\text{NO}_x$ , CO y  $\text{CO}_2$ , por tanto, dicho proceso está acompañado de una pérdida de peso. Un ligero hombro endotérmico podría estar asociado a un proceso de secado del gel polimérico.

La presencia de un fuerte pico exotérmico a 180°C y una drástica pérdida de peso de aproximadamente el 40% en peso en un rango de temperaturas muy estrecho, indica una posible autocombustión durante el calentamiento del gel polimérico compuesto de nitratos metálicos y etilenglicol polimerizado. La eliminación de la mayor parte del material orgánico, podría estar asociada tanto a la evaporación de agua libre presente y a la volatilización de gases  $\text{NO}_x$  como a la formación de una resina.



**Figura 4.2.1.** ATD/TG correspondiente al gel polimérico tratado a 80°C durante 24h.

Tras un segundo calentamiento de la resina polimérica a aproximadamente 240°C, y como se deduce a partir de la figura 4.2.1, con la observación de un fenómeno exotérmico en torno a 230°C y un ligero hombro a ~260°C acompañados ambos, de una pérdida en peso de ~10%; tiene lugar una segunda autocombustión resultando en la descomposición completa de la resina acompañada por la eliminación de los nitratos. Esto involucra la presencia de gases con la correspondiente formación de los óxidos metálicos.

Finalmente, un pico muy abrupto a ~290°C que aparentemente no lleva asociado una importante pérdida de peso, se puede asociar a la reacción y cristalización de los óxidos correspondientes.

Estas observaciones también se apoyan en los análisis por difracción rayos X de las muestras en polvo sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

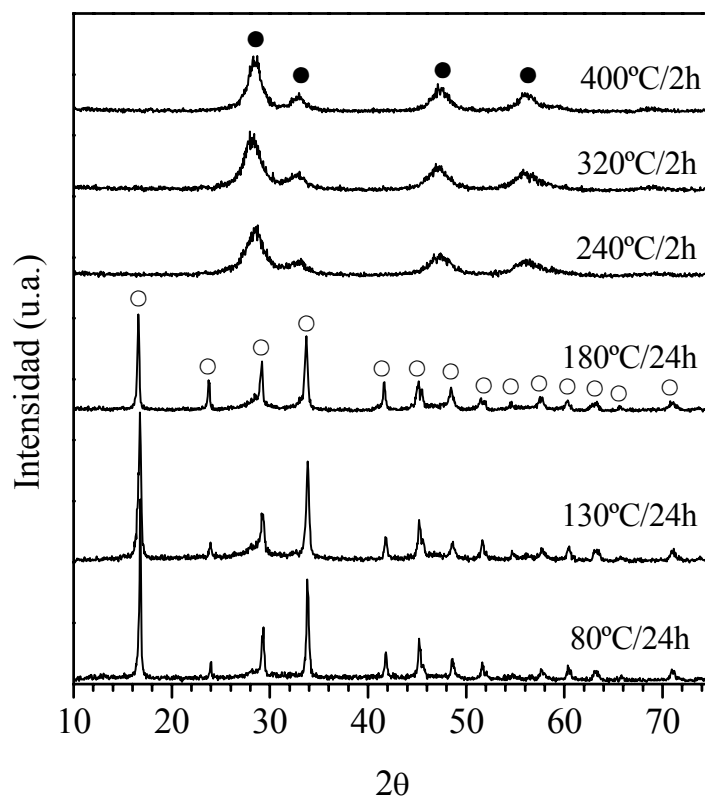
- Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 4.2.2 se observa que tanto el gel polimérico tratado a 80°C como el tratado a 130 y 180°C, presenta una estructura típica del formiato doble de  $\text{Ce}^{3+}\text{-Gd}^{3+}$ . Posiblemente, lo que ocurre es que se forma el formiato de cerio, ocupando el gadolinio las posiciones del cerio y formándose así el formiato doble. Como el radio iónico del  $\text{Gd}^{3+}$  (1.053 Å) [12] es menor que el del  $\text{Ce}^{3+}$  (1.143 Å) [12] provoca la contracción de la red, así los parámetros de red disminuyen y los picos de máxima intensidad se desvían ligeramente hacia espaciados superiores respecto a los picos de máxima intensidad correspondientes al formiato de cerio puro (JCPDS 49-1245).

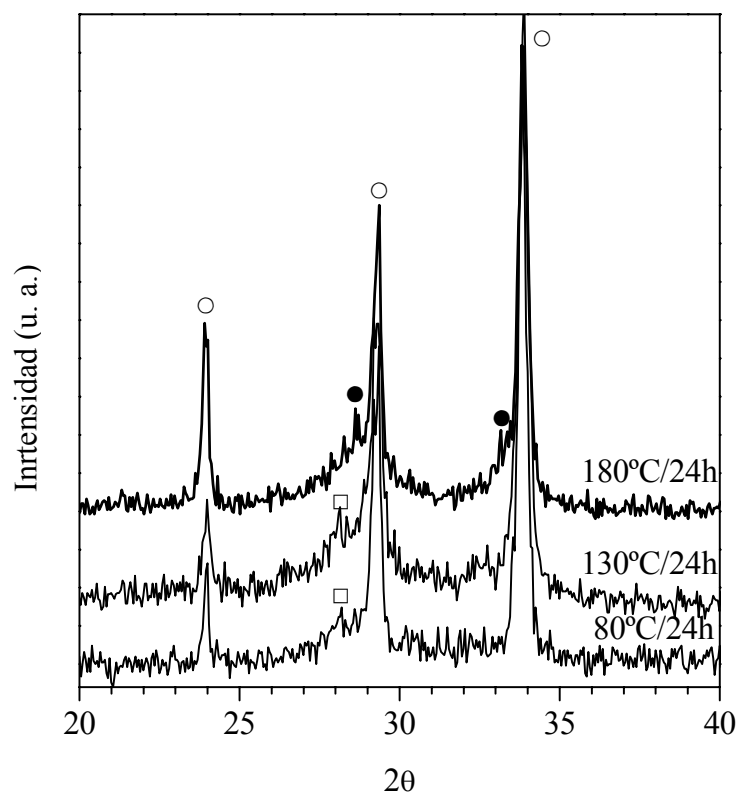
Una observación más en detalle de dichos difractogramas (figura 4.2.3) revelan en el gel polimérico tratado a 80°C y 130°C la presencia de un pico (aunque débil) en torno a  $2\theta \approx 28.1^\circ$  (atribuible a la presencia de oxalatos de cerio-gadolinio, JCPDS 14-

0710) que aparentemente no está presente a 180°C. A su vez, en la resina tratada a 180°C aparecen nuevos picos no observados a temperaturas inferiores entorno a  $2\theta \approx 28.4^\circ$  y  $2\theta \approx 32.7^\circ$ , picos característicos de una estructura fluorita  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (JCPDS 75-0161 y JCPDS 20-0411).

A temperaturas en torno a 240°C, la presencia de la fase CGO es evidente y única y una temperatura superior provoca únicamente un incremento en el tamaño de cristalito, como indica el aumento en la intensidad y el estrechamiento de los picos.



**Figura 4.2.2.** Difractogramas de rayos X que muestran la evolución de la solución precursora polimérica, desde su polimerización con la formación de formatos (○)  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{HCOO})_3$ , hasta la obtención de la estructura fluorita (●) CGO.



**Figura 4.2.3.** Detalle del difractograma de rayos X de los geles poliméricos tratados a 80, 130 y 180°C. (○) Formiato doble de cerio-gadolinio, (□) oxalato doble de cerio-gadolinio y (●) CGO.

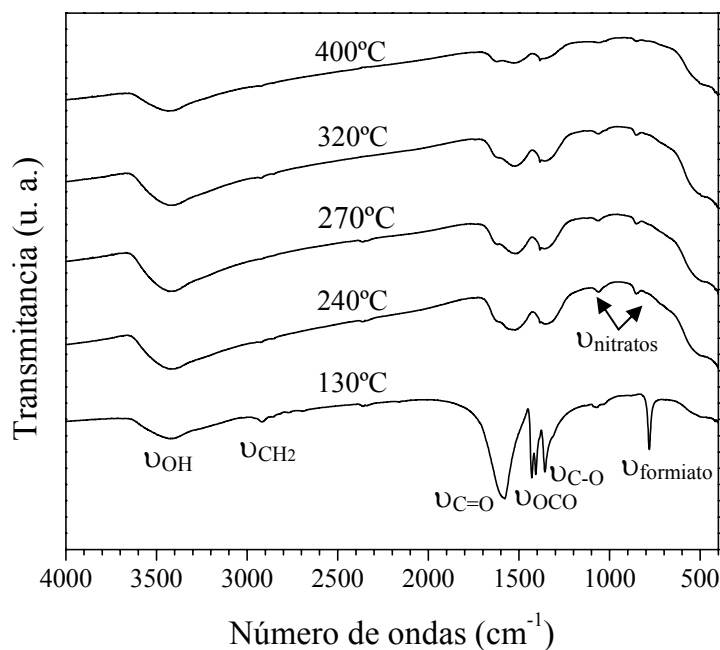
- Espectroscopía infrarroja (IR-FT)

La figura 4.2.4 refleja los espectros infrarrojos de los compuestos intermedios de reacción en función de la temperatura, desde el inicio de la polimerización, 80-130°C, hasta la calcinación de la resina a 400°C.

Las bandas observadas se pueden asignar de la siguiente forma [13]:

1. Una amplia banda de absorción situada aproximadamente a  $3400\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración de tensión de los grupos O-H de los puentes de hidrógeno.
2. La presencia de unas pequeñas bandas de absorción a  $\approx 2930\text{ cm}^{-1}$  se asocian con el modo vibracional de tensión de los grupos  $\text{CH}_2$ .

3. La principal banda observada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se relaciona a la vibración de tensión del  $\text{COO}^-$  así como una fuerte banda de absorción a  $1430\text{ cm}^{-1}$ .
4. Las bandas localizadas a  $1320\text{ cm}^{-1}$  se asocian generalmente a vibraciones de tensión del enlace C-O.
5. La presencia de unas bandas débiles a  $1080$  y  $855\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de iones  $\text{NO}_3^-$  en el gel polimérico.
6. La banda localizada a  $775\text{ cm}^{-1}$  es característica de compuestos formiatos y/u oxalatos.
7. Las bandas de absorción anchas y débiles, localizadas entre  $550$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ , incrementan su intensidad con el aumento de temperatura e indican la presencia de enlaces metal-oxígeno en la estructura.



**Figura 4.2.4.** Espectros infrarrojos de distintas soluciones precursoras.

La baja intensidad de las bandas  $\nu_{\text{CH}_2}$  en la región de  $2900\text{ cm}^{-1}$  a temperaturas inferiores a  $130^\circ\text{C}$  y su total desaparición a temperaturas superiores a  $240^\circ\text{C}$ , indica

probablemente la degradación del etilenglicol en presencia de un fuerte agente oxidante, como es el  $\text{NO}_3^-$ , tal y como explicaremos posteriormente.

En cuanto a las bandas correspondientes al grupo funcional OCO, éstas son muy intensas a 130°C, sin embargo disminuyen conforme aumenta la temperatura hasta llegar a desaparecer por completo a  $\approx 550\text{-}600^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual prácticamente se ha completado la pérdida total de peso.

- Discusión

A diferencia del método de Pechini [14], donde existen en solución grupos carboxílicos que actúan como agentes quelantes, en el caso del proceso con etilenglicol, como propuso Anderson y col. [15], es posible que durante la preparación del gel polimérico a 80°C y posterior calentamiento a 130°C, el etilenglicol sea, al menos parcialmente, oxidado por el ácido nítrico, lo que conduce a la formación de ácidos carboxílicos ( $\text{HCOO}^-$ ) y/o ( $-\text{COO}-\text{COO}-$ ) que pueden actuar posteriormente como grupos finales acomplejantes quelatantes [16, 17].

A partir de los resultados presentes y los obtenidos mediante ATD/TG representados en la figura 4.2.1, se confirma que durante el calentamiento del gel polimérico compuesto de etilenglicol parcialmente oxidado y de nitratos metálicos, tiene lugar un fenómeno de autocombustión en dos etapas acompañado a su vez de dos reacciones exotérmicas en un rango de temperaturas muy estrecho, conduciendo a la formación a baja temperatura ( $\approx 240^\circ\text{C}$ ) de una fase única CGO tipo fluorita. Dichas autocombustiones estarían catalizadas por la presencia de nitratos, y tendrían lugar como consecuencia de una reacción entre los nitratos metálicos y los grupos carboxílicos formados a través de un proceso de oxidación-reducción.



Aunque en 1993 Chen y col. [16] propusieron un mecanismo de polimerización basado en la formación de oxalatos de los cationes metálicos correspondientes y destacaron la importancia del ácido nítrico como agente oxidante del etilenglicol, los resultados experimentales expuestos no fueron suficientes para evidenciar la existencia de oxalatos. Posteriormente, Wang y Maeda [17] reportaron que la naturaleza de las estructuras primarias intermedias de las soluciones precursoras polimerizadas estaba basada en la formación de formiatos y no en oxalatos.

Según los resultados obtenidos de DRX (figura 4.2.2 y 4.2.3) y de ATD/TG (figura 4.2.1) en nuestro caso, es más probable que a 80°C la naturaleza de las estructuras primarias intermedias de las soluciones precursoras polimerizadas consista en la formación de formiatos de los cationes metálicos correspondientes y de una cierta cantidad de oxalatos. Una primera autocombustión a 180°C consecuencia de la descomposición de los oxalatos, dará lugar a una resina con la presencia de una pequeña cantidad de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  y una gran cantidad de formiatos que estarán presentes hasta 230°C, temperatura a partir de la cual se descomponen según el ATD/TG para dar lugar a los óxidos correspondientes.

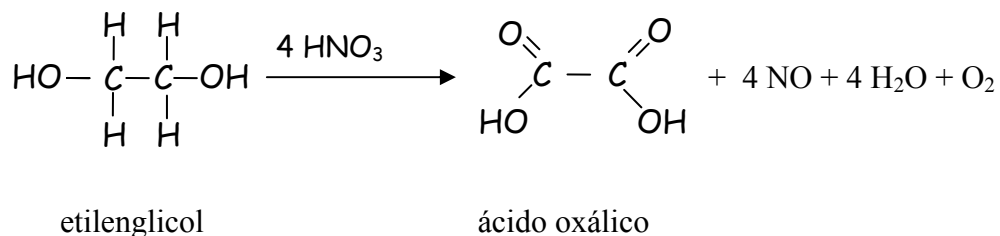
- *Mecanismos de reacción*

De este modo, se puede proponer un mecanismo de polimerización para cada autocombustión con una secuencia de reacciones esquematizadas en la figura 4.2.5 y 4.2.6.

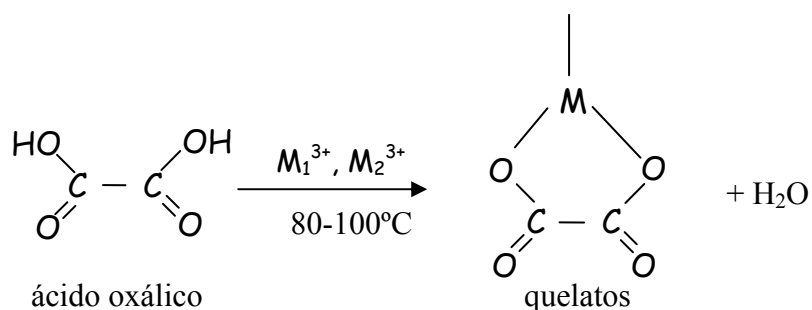
En primer lugar el ácido nítrico oxida al etilenglicol (*reacción 4.21 y 4.2.5*). Según si la especie formada es ácido oxálico o ácido fórmico corresponderá con el método A o B, respectivamente. La formación de estos compuestos explicaría la escasez de bandas localizadas en el rango de 2950 a 2880  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al modo vibracional del grupo  $\text{CH}_2$ .

**Figura 4.2.5. Mecanismo A (vía oxalatos).**

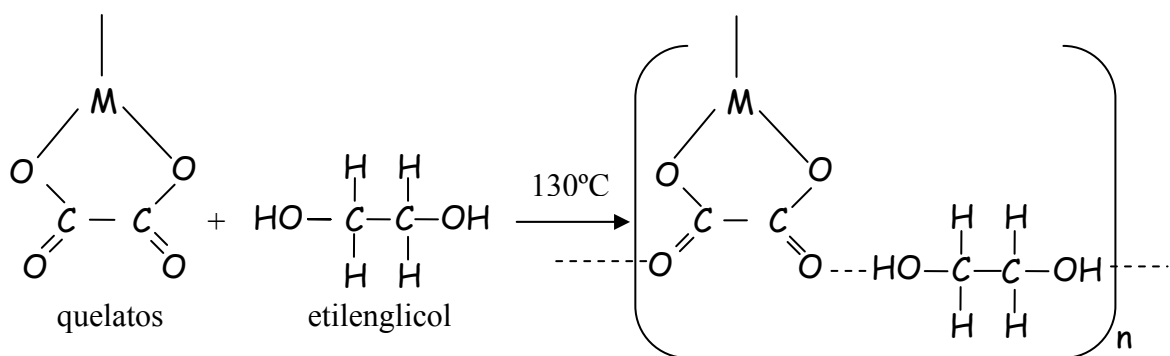
**1. Oxidación parcial del etilenglicol.** (4.2.1)



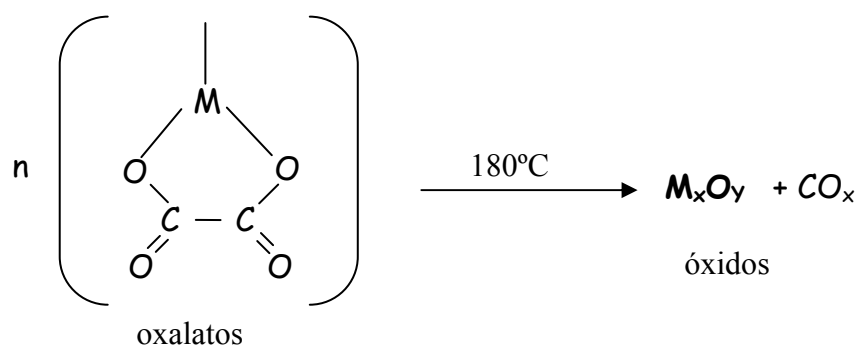
**2. Formación de quelatos.** (4.2.2)

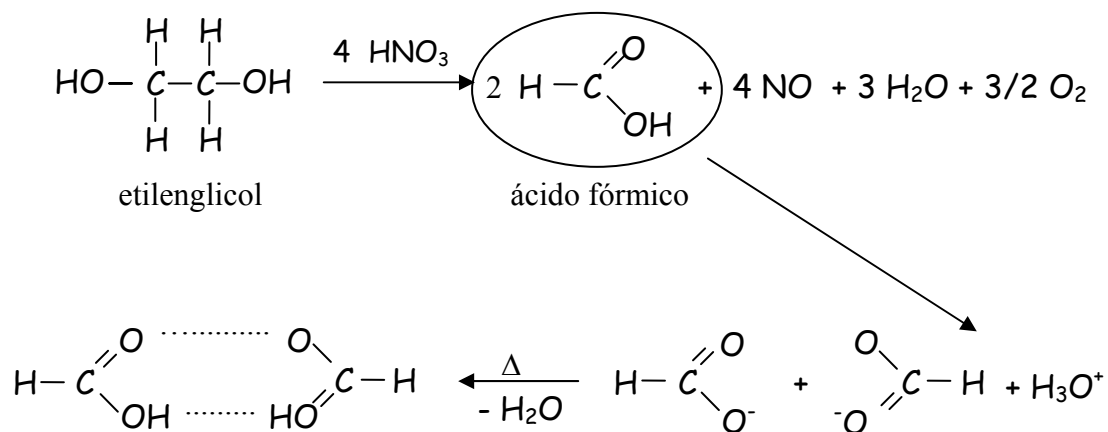
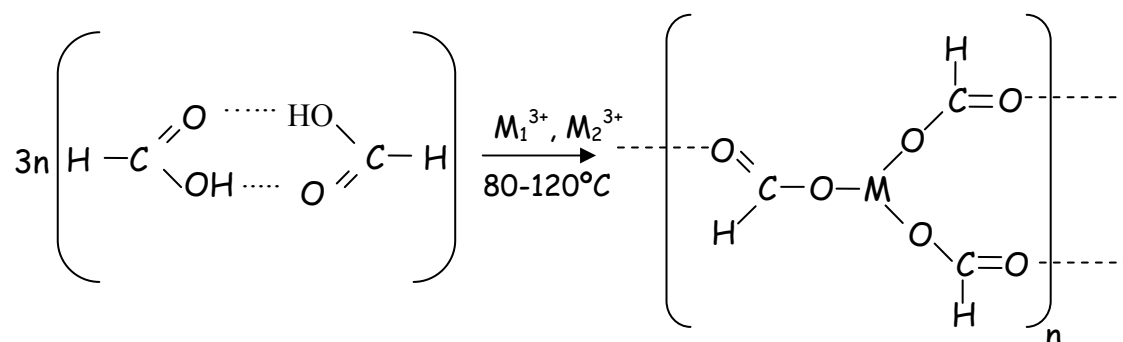
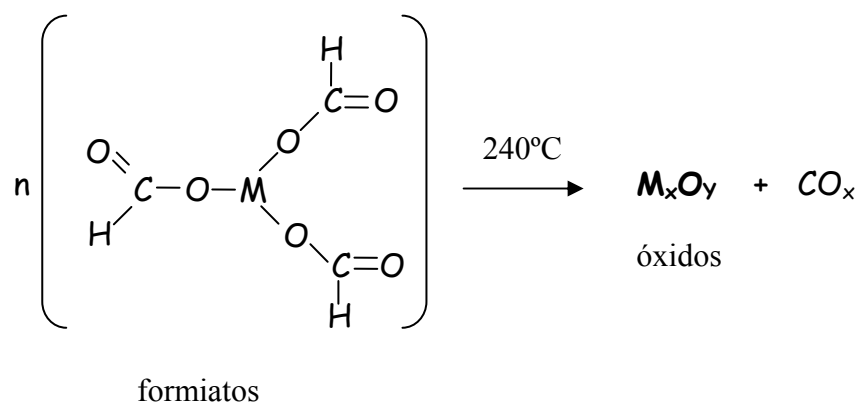


**3. Polimerización de quelatos.** (4.2.3)



**4. Despolimerización y descomposición de quelatos.** (4.2.4)



**Figura 4.2.6. Mecanismo B (vía formiatos).****1. Oxidación parcial del etilenglicol y dimerización de ácido fórmico.** (4.2.5)**2. Formación y polimerización de complejos quelatos.** (4.2.6)**3. Despolimerización y descomposición de quelatos.** (4.2.7)

Con un calentamiento a temperatura moderada (80°C) ambos compuestos interaccionan con los iones metálicos libres que existen en solución (*reacción 4.2.2 y 4.2.6*), disminuyendo la movilidad de los mismos y favoreciendo su homogénea distribución a través de la estructura en forma de complejos quelatos. En ambos métodos los cationes metálicos podrán estar coordinados con los grupos COO<sup>-</sup> o bien podrán estar estabilizados con los grupos OH<sup>-</sup> [18-20], formándose complejos metal-orgánico. En el caso del ácido fórmico además de la quelación se produce la dimerización del mismo.

La quelación consiste así, en la fijación química de un catión mediante enlaces estables de tipo iónico, covalente o covalente coordinado, con los oxígenos de los grupos orgánicos tales como carboxilo o hidróxilo de la molécula orgánica correspondiente [21].

La eliminación del exceso de agua fuerza a las especies queladas a aproximarse entre sí e incrementa la probabilidad de que se entrecrucen entre ellas, tiene lugar así la polimerización de los complejos quelados (*reacción 4.2.3 y 4.2.6*). Cuando el entrecruzamiento aleatorio entre las cadenas poliméricas permite que quede atrapado agua dentro de la red tridimensional que forman las mismas, el sistema se convierte en un *gel*. Precisamente este fenómeno de inmovilización de los cationes metálicos en polímeros altamente entrecruzados, es lo que inhibe la segregación de los iones metálicos.

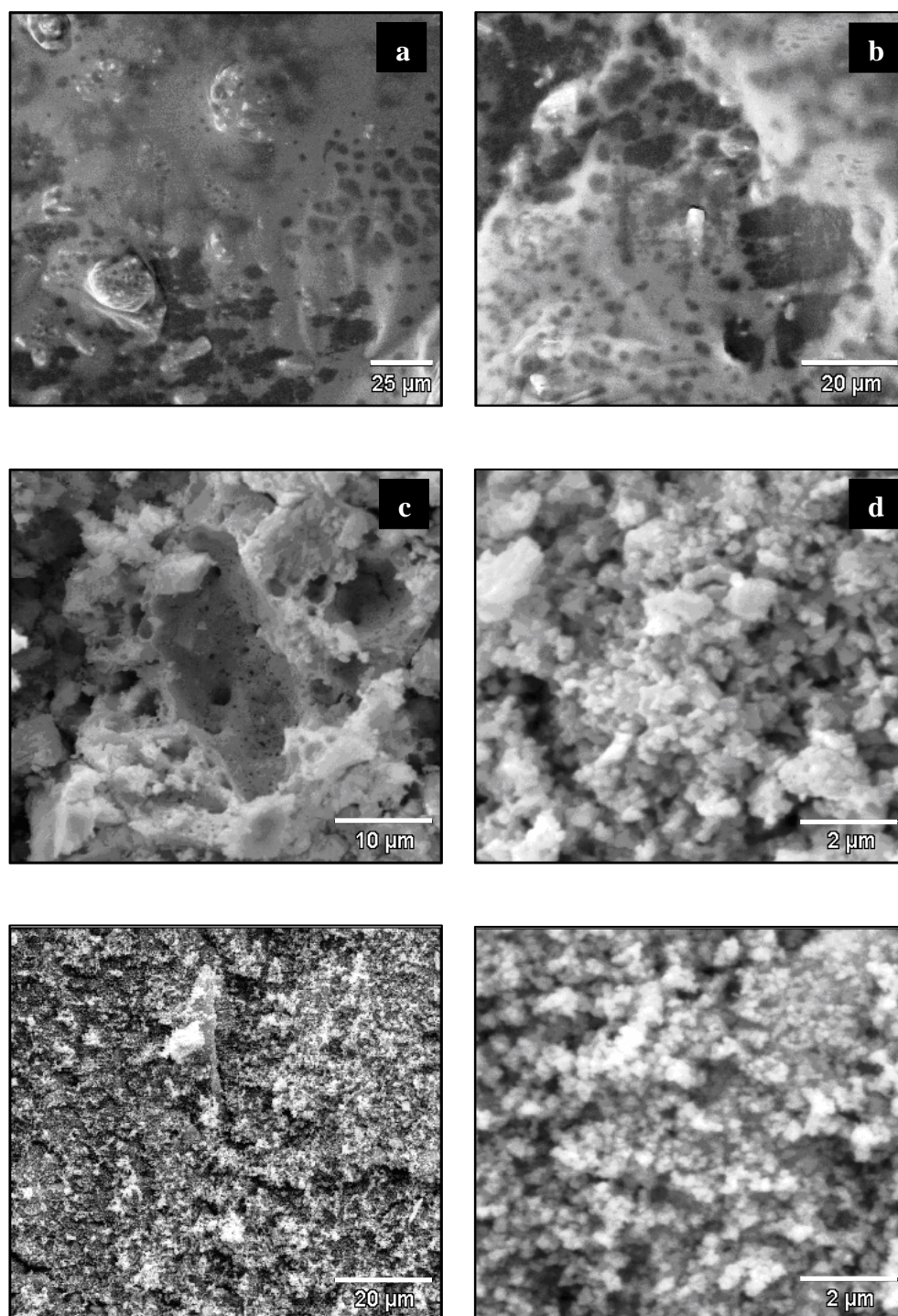
Un primer calentamiento a baja temperatura rompe los puentes de hidrógeno del polímero, lo que conlleva a la formación propiamente dicha de los oxalatos ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ) o los formiatos metálicos ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{HCOO})_3$ ), según el caso, manifestándose con bandas de absorción características en los espectros de infrarrojo a  $\approx 775\text{ cm}^{-1}$  y en los difractogramas de rayos X con picos de difracción característicos de

cada uno de los compuestos. Una descomposición posterior de los formiatos u oxalatos (reacción 4.24 y 4.27) conduce finalmente a los óxidos ( $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ). Esta última observación explica que las bandas a 1600 y 1430  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos CO y OCO respectivamente, se suavicen significativamente en el espectro de infrarrojos correspondiente a  $\sim 240^\circ\text{C}$ ; resultado coherente con el difractograma de DRX a la misma temperatura, donde los quelatos se han descompuesto casi en su totalidad y la presencia de la estructura fluorita es evidente.

- *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

En la figura 4.2.7 se representan micrografías típicas de MEB de tres intermedios de reacción. El polvo derivado de la solución polimerizada a  $80\text{-}130^\circ\text{C}$  posee una morfología tipo gel polimérico. En la figura 4.2.7.a se observa cómo comienzan a aparecer grandes aglomerados esféricos y duros que contienen poros, causados probablemente por el escape de gases. La presencia de grandes vacuolas en el seno del gel (figura 4.2.7.b) también evidencia el comienzo de volatilización de gases. En cuanto al polvo derivado de la resina polimérica y tratado a  $180^\circ\text{C}$  que contiene mayoritariamente fases cristalinas tipo formiato de acuerdo a la figura 4.2.2, presenta una morfología esponjosa y con la presencia de poros y vacuolas de forma más evidente. Además, en la figura 4.2.7.d se deduce que dicho polvo presenta una morfología con aglomerados bastante más pequeños, comparándolo con micrografías de resinas correspondientes a etapas previas. Por otra parte, su aspecto en forma de polvo ya granulado evidencia que a dicha temperatura los polímeros ya se han roto.

En el caso del polvo precursor sometido a  $320^\circ\text{C}$  (figura 4.2.7.e y f) constituido por los correspondientes óxidos, muestra ya una morfología heterogénea de granos finos y de aglomerados esféricos blandos.



**Figura 4.2.7.** Micrografías obtenidas por MEB del gel polimérico tratado a 80-130°C (a y b), 180°C (c y d) y 320°C (e y f).

#### **4.2.1.3. Caracterización de los polvos calcinados**

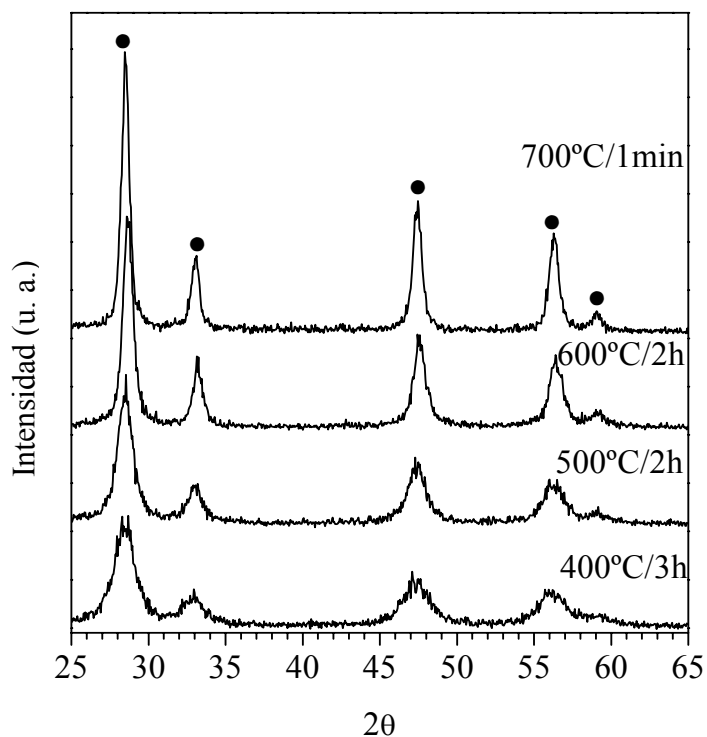
Puesto que el objetivo de este trabajo consiste en la obtención de un polvo cerámico muy reactivo y altamente sinterizable a la menor temperatura posible, será deseable conseguir polvos cerámicos con un tamaño de partícula pequeño, y alta superficie específica, lo que permitirá una buena compactación.

En este sentido y de acuerdo al análisis termogravimétrico de las muestras, se ha trabajado simultáneamente en dos vías alternativas de calcinación. Una primera a una temperatura de 600°C, y con un tiempo de tratamiento de 120 minutos, que asegura la eliminación de la materia orgánica, y una segunda vía de calcinación en la que la temperatura es superior (700°C) y el tiempo de tratamiento es de únicamente 1 minuto, puesto que a dicha temperatura y de acuerdo al análisis termogravimétrico, se completa en su totalidad la eliminación de la materia orgánica. Se pretende por tanto jugar con las variables de temperatura y tiempo de sinterización.

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento seleccionadas fueron de 5°C/min, ni muy rápido como para dificultar el proceso de sinterización, ni demasiado lento como para prolongar el tratamiento térmico. El difractograma de rayos X correspondiente a los polvos de síntesis calcinados a distintas temperaturas, figura 4.2.8, muestra en todos los casos como única fase la de la estructura fluorita  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO), con un paulatino estrechamiento de los picos conforme incrementa la temperatura de calcinación.

En los dos tratamientos térmicos seleccionados, 600 y 700°C, se obtienen polvos en un rango de tamaño nanométrico con tamaños de cristalitos primarios,  $d_{DRX}$ , que oscilan entre 10 y 20 nm. Estos valores, calculados mediante la ecuación de Scherrer [22], a partir de la amplitud de las líneas de difracción correspondientes a las reflexiones

(111) de los diferentes polvos calcinados, concuerdan con los determinados por MET,  $d_{MET}$  (tabla 4.2.1), cuyas micrografías se muestran en la figura 4.2.9.

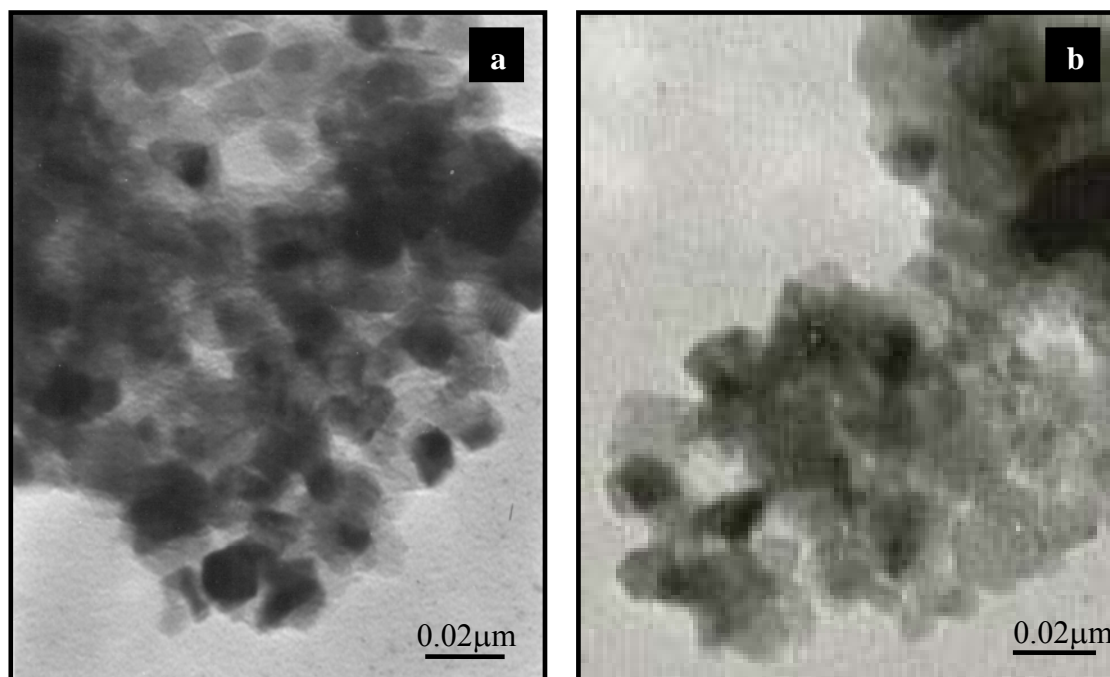


**Figura 4.2.8.** Difractogramas de rayos X que muestran la evolución del polvo precursor sometido a varios tratamientos térmico. (●) CGO.

**Tabla 4.2.1.** Características principales de los polvos precursores calcinados.

Temperatura.- Tiempo calcinación	Tamaño part. (Coulter) $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica $S$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamaño part. (BET) $d_s$ (nm)	Tamaño part. (MET) $d_{MET}$ (nm)	Tamaño cristalito $d_{DRX}$ (nm)
600°C-120min	0.9	55.5	14.91	$20^{\pm 10}$	12.84
700°C-1min	1.1	36.5	24.70	$20^{\pm 10}$	23.36





**Figura 4.2.9.** Micrografías MET de los polvos precursores CGO calcinados a (a) 600°C durante 120 min y (b) 700°C durante 1 min.

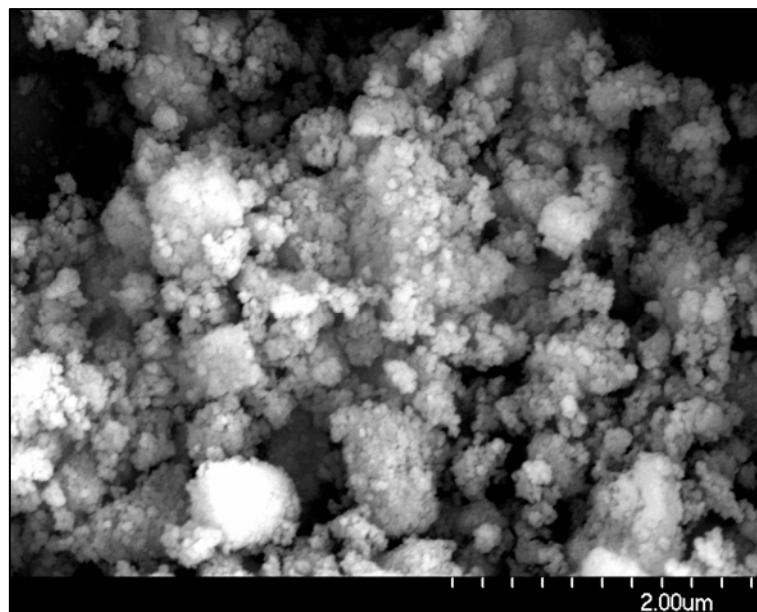
Igualmente, estos valores  $d_{MET}$  y  $d_{DRX}$  están en concordancia con los obtenidos a partir de los valores de superficie específica,  $d_s$ . Asumiendo que toda la superficie de los cristalitos es de forma esférica y que son accesibles a la absorción del gas, el diámetro del cristalito,  $d_s$ , puede calcularse según la relación (4.2.8):

$$d_s = \frac{6}{\rho_t S} \quad (4.2.8)$$

siendo  $S$  la superficie específica calculada mediante BET y  $\rho_t$  el valor de la densidad teórica ( $\sim 7.25 \text{ g/cm}^3$ ) obtenido como será explicado más adelante en el apartado 4.2.1.3.

Sin embargo, difieren considerablemente con los tamaños de partícula medios calculados mediante un contador Láser,  $d_{50}$ , lo que indica la posible existencia de agregados cristalinos, incluso después de la molienda, como se puede constatar

mediante la observación de la micrografía de emisión de campo de la figura 4.2.10, para el caso concreto del polvo calcinado a 600°C. Así, se puede observar que los polvos se encuentran ligeramente aglomerados ( $1^{\pm 0.5} \mu\text{m}$ ) y que dichos aglomerados están a su vez formados de partículas muy pequeñas, incluso inferiores a 30nm.

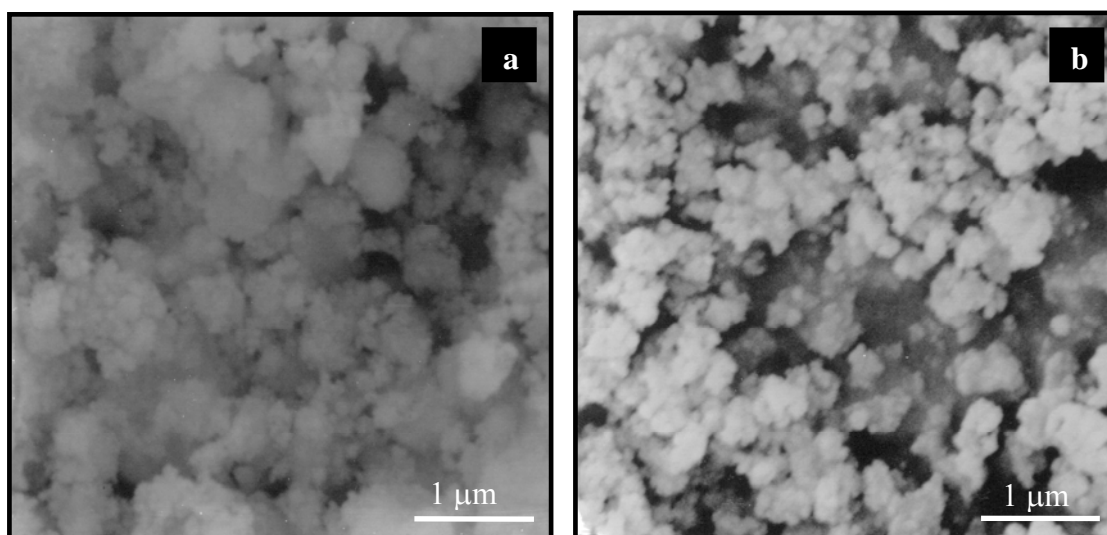


**Figura 4.2.10.** *Micrografía de emisión de campo del polvo precursor calcinado a 600°C durante 120 min.*

Debido al pequeño tamaño de las partículas nanométricas, éstas presentan una fuerte tendencia a interaccionar entre sí dando lugar a la formación de agregados cristalinos o aglomerados de partículas para disminuir la energía superficial de las mismas. El empleo de ultrasonidos y dispersantes orgánicos es incapaz de disgregar tales aglomerados, por tanto lo que realmente se está midiendo es el tamaño de aglomerado y no el de partícula, de ahí que los valores  $d_{50}$  calculados sean superiores a los estimados por cualquier otro método.

La existencia de aglomerados relativamente elevados queda confirmado en las observaciones por MEB de los polvos calcinados y molidos atrición durante 2h en etanol.

A pesar de que la morfología de los polvos calcinados es similar en ambos casos, con gránulos de forma esférica, el tamaño de los mismos, difiere con la temperatura de calcinación. Así, para el caso de los polvos calcinados a 600°C se pueden estimar tamaños promedio de aglomerados en un rango de 0.5-1.5  $\mu\text{m}$ , y a 700°C el rango medio es en torno a 0.25-1  $\mu\text{m}$ , como se ilustra en la figura 4.2.11.

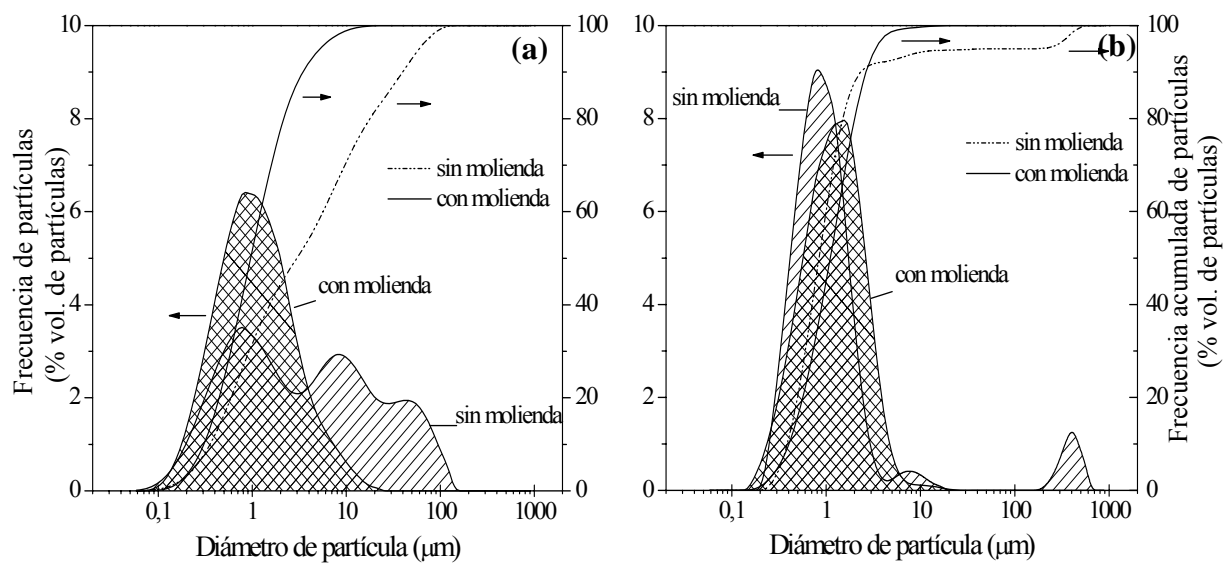


**Figura 4.2.11.** Micrografía MEB del polvo (a) calcinado a 600°C durante 120 min y (b) calcinado a 700°C durante 1 min.

Los polvos calcinados fueron caracterizados mediante la técnica del Coulter para conocer el tamaño y distribución de tamaños de partícula de los aglomerados. El hábito de las curvas de distribución de tamaño de partícula es muy semejante para ambos casos y los valores para el tamaño medio de partícula (realmente tamaño medio de

aglomerado, como se ha especificado anteriormente) apenas presenta grandes diferencias.

En la figura 4.2.12 se representan la curvas de distribución de tamaños y tamaño medio de partículas de los polvos calcinados, antes y después de la molienda. De la observación de las curvas, puede deducirse que el polvo sin moler posee un amplio rango de distribución de tamaños.



**Figura 4.2.12.** Curva de distribución de tamaños y tamaño medio de partículas para los polvos calcinados a (a) 600°C/120min y (b) 700°C/1min, antes y después de molienda atrición en etanol durante 2h.

En el caso del polvo calcinado a menor temperatura, se distingue una zona de aglomerados finos de  $\sim 1\mu\text{m}$ , otra de aglomerados medios de  $\sim 10\mu\text{m}$  y por último una zona de gruesos que se extiende hasta las  $\sim 100\mu\text{m}$ . En los polvos calcinados a mayor temperatura la región de distribución de aglomerados de partícula gruesas se extiende hasta aproximadamente  $900\mu\text{m}$ . No obstante, estos aglomerados más gruesos son blandos y fácilmente eliminables puesto que una vez molido el polvo, el tamaño medio de los aglomerados disminuye considerablemente y en ambos casos se observa una

distribución unimodal de tamaños con un rango amplio que oscilan en torno a un único valor considerado como valor medio y representado en la tabla 4.2.1.

#### **4.2.1.4. Parámetros de red**

Los parámetros de red, determinados por medio del espectro de difracción de rayos-X y empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fluka, 99.99%) como patrón interno fueron  $a = b = c = 5.4143 \text{ \AA}$ . Estos datos se determinaron sobre polvo calcinado a  $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ , a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , para asegurar un tamaño de cristalito suficientemente grande. A partir de estos datos y mediante la ecuación 4.2.9 se ha estimado que la densidad teórica,  $\rho_t$ , de los polvos  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  es de  $\approx 7.25 \text{ g/cm}^3$ .

$$\rho_t = \frac{Z \times M_M}{N \times V_{\text{celda unidad}}} \quad (4.2.9)$$

donde  $Z$  es el número de unidades moleculares por celdilla unidad,  $N$  el número de avogadro,  $V$  el volumen de la celdilla unidad y  $M_M$  la masa molecular calculada según la ecuación 4.2.10.

$$M_M(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}) = M_{ce} \times 0.9 + M_{Gd} \times 0.1 + M_O \times 1.95 \quad (4.2.10)$$

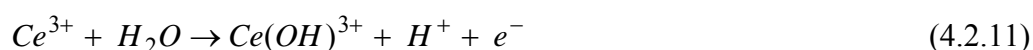
### **4.2.2. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN DE HIDRÓXIDOS**

#### **4.2.2.1. Síntesis de los polvos precursores**

El aumento del pH de la disolución, al añadir sobre esta  $\text{NH}_4\text{OH}$ , produce en un principio la formación de núcleos precipitados. A un valor de  $\text{pH} \approx 7$  se forma una

suspensión coloidal que conduce a un precipitado voluminoso tipo gel. Finalmente la disolución alcanza un valor de  $\text{pH} \approx 9-10$  que asegura una precipitación cuantitativa. Se procede al filtrado del precipitado y su lavado posterior con agua y etanol. Tras el lavado se obtienen polvos violáceos que tras envejecimiento en una estufa a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  durante 24h tornan a amarillo limón.

En principio, el producto obtenido de esta precipitación directa debería ser el  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , de color blanquecino, sin embargo, el hecho de que los polvos precipitados y lavados sean de color violáceo nos hace pensar en la obtención de productos alternativos. Si bien es cierto que la oxidación de cationes  $\text{Ce}^{3+}$  ocurre rápidamente a temperatura ambiente en presencia de aire para formar un polvo amarillento de composición  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ , cuando se alcanzan unos valores altos de pH también puede tener lugar la oxidación de los cationes  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ . Como sugiere Chen y Chen [23], una gran cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conduce a un incremento del valor de pH que favorece la oxidación del catión en cuestión con la subsiguiente reacción de hidrólisis para precipitar el  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ .



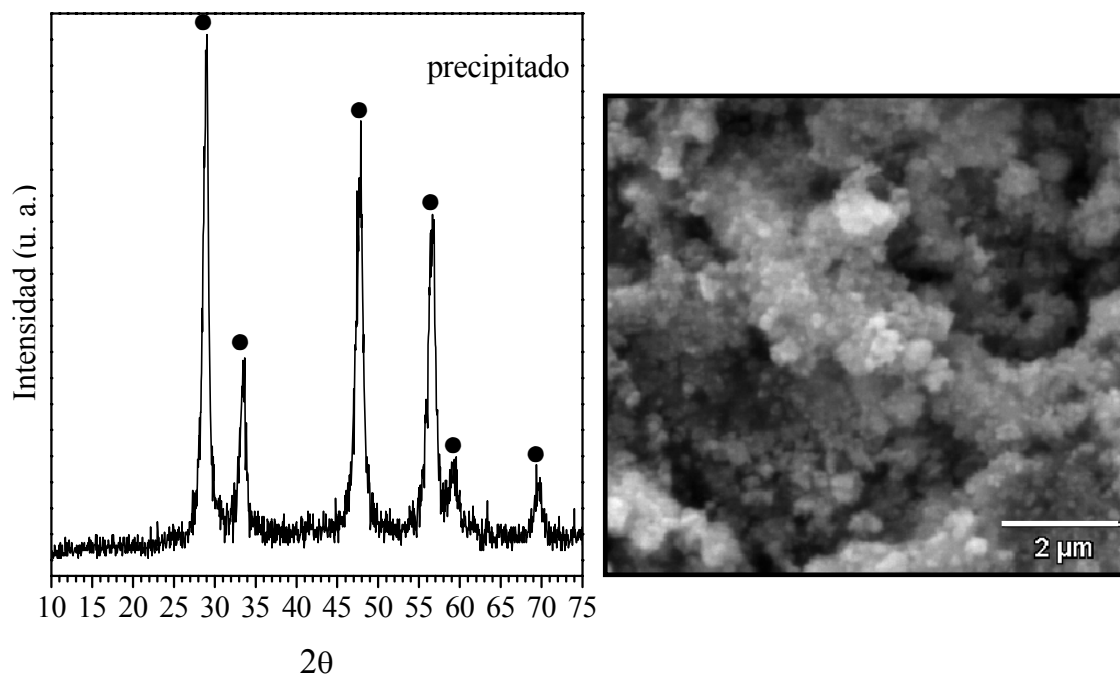
Así, sería de esperar la obtención de polvos amarillos tras la precipitación. Sin embargo, el hecho de que se obtengan polvos con colores que tornen entre amarillo y violeta y que el color se intensifique cuando la precipitación se completa, hace pensar en la posibilidad de que existan ligandos asociados al catión cerio que absorban la luz de diferente forma como por ejemplo  $\text{CeO}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ .

Finalmente, el secado afecta a la deshidratación y no a la valencia, de forma que una deshidratación progresiva en presencia de aire daría lugar al compuesto

$\text{CeO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  donde  $n \leq 2$ , con la obtención final de un producto amarillo limón formado únicamente de  $\text{CeO}_2$ .

#### 4.2.2.2. Caracterización de los polvos precursores

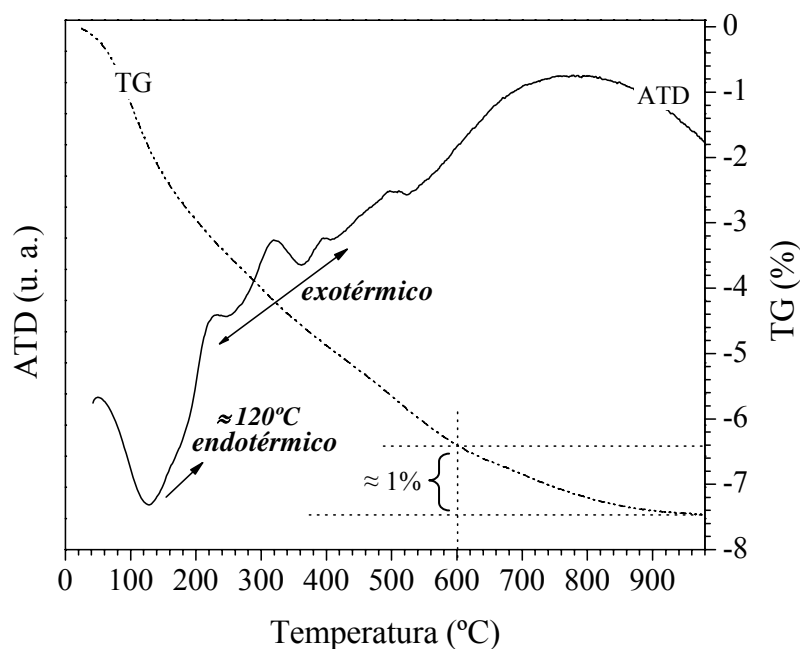
En la figura 4.2.13 se muestra el difractograma de rayos X así como una micrografía MEB del precipitado lavado y secado en aire a  $60^\circ\text{C}$  durante 12h. Cabe destacar que en el polvo precipitado ya se observan todas las difracciones principales correspondientes a una fase cristalina CGO con estructura tipo fluorita. No obstante, no se puede excluir la presencia de una cierta cantidad del cerio en fase amorfa  $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , como ya se ha comentado anteriormente.



**Figura 4.2.13.** (Izquierda) *Difractograma de rayos-X del precipitado, (●) estructura fluorita CGO y (derecha) micrografía del precipitado obtenida por MEB.*

En cuanto a la morfología que presenta el precipitado, se puede observar como existe una buena cohesión entre las partículas, éstas son pequeñas y redondeadas, además de poco aglomeradas.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico correspondiente al polvo precipitado secado a 60°C durante 12h se muestra en la figura 4.2.14. En primer lugar se observa un pico endotérmico a una temperatura de  $\approx 120^\circ\text{C}$  asociada a una ligera pérdida de peso de  $\approx 1.5\%$  en peso. Tras este proceso tiene lugar otro ligeramente exotérmico en una región amplia de temperaturas  $\approx 250\text{--}300^\circ\text{C}$ , posiblemente atribuible a la correspondiente cristalización de la fase fluorita. Estas temperaturas no muy elevadas indican un alto grado de homogeneidad y reactividad de los precursores empleados.



**Figura 4.2.14.** ATD/TG correspondiente al polvo precipitado.



Si se parte de la suposición que los precipitados constan de los compuestos  $Gd_2O_3 \cdot 3H_2O$  y  $CeO_2 \cdot 2H_2O$ , las reacciones de descomposición que tendrán lugar serán las siguientes:



Partiendo del hecho de que la *reacción 4.2.12* conlleva una pérdida de peso teórica de 17.29% en peso y la *reacción 4.2.13* de 12.9% y considerando una proporción de átomos de 90% en Ce y 10% en Gd, la pérdida de peso total teórica de nuestro polvo precipitado será de  $\approx 16.51\%$  en peso.

En cambio, si el polvo precipitado está constituido además de  $Gd_2O_3 \cdot 3H_2O$ , de un compuesto distinto al anterior como es  $Ce_2O_3 \cdot 3H_2O$ , la nueva reacción de descomposición que tendrá lugar será:



con una pérdida de peso teórica de 9.95% en peso. Considerando, de la misma forma que anteriormente, una proporción de átomos de 90% en Ce y 10% en Gd la pérdida de peso total teórica si tuvieran lugar las reacciones 4.13 y 4.14 sería de  $\approx 10.24\%$ .

Si se calcula la pérdida de peso total que realmente pierde el polvo al someterse a tratamiento térmico,  $\approx 7.4\%$ , se observa que esta pérdida es mucho menor que la correspondiente a la descomposición de  $Ce(OH)_3$  y  $Gd(OH)_3$  (10.24 %) ó  $Ce(OH)_4$  y  $Gd(OH)_3$  (16.51 %). Esto indica que las muestras constan, o bien de una forma parcialmente hidratada de ceria, como por ejemplo  $CeO_2 \cdot nH_2O$ , para la cual la pérdida en peso es de 6.60% cuando  $n=0.7$ , que combinada con una pérdida del 12.9% en peso correspondiente a  $Gd(OH)_3$ , daría una pérdida total teórica de 7.43% y por tanto,

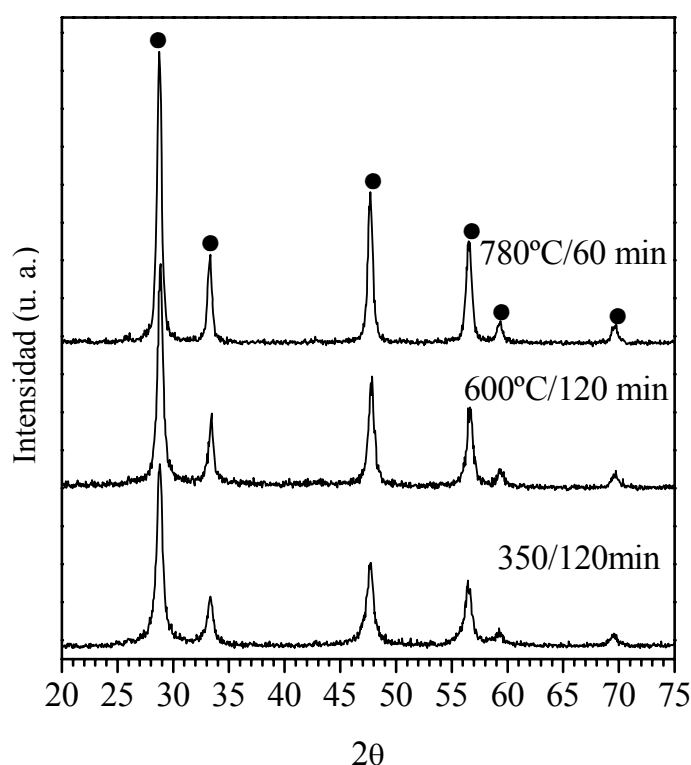
valores coherentes con los obtenidos experimentalmente. O bien, que constan de una mezcla de fases como por ejemplo  $\text{CeO}_2 + \text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En cuanto al fenómeno endotérmico que presenta el ATD, se puede atribuir a fenómenos de deshidratación. En cualquier caso, las pérdidas de peso asociadas a este proceso son prácticamente despreciables.

#### **4.2.2.3. Caracterización de los polvos calcinados**

De acuerdo al análisis termogravimétrico de las muestras (figura 4.2.14) la completa eliminación de los restos orgánicos no se alcanza hasta una temperatura superior a los  $850^\circ\text{C}$ , no obstante, a  $780^\circ\text{C}$  existe una cantidad en materia orgánica inferior al 0.5% en peso y a  $600^\circ\text{C}$  inferior al 1%. Así pues, la calcinación de los polvos a  $600^\circ\text{C}$  y  $780^\circ\text{C}$  a tiempos más largos, 120 y 60 min, respectivamente, podrá ser suficiente como para eliminar toda la materia orgánica restante. Estos polvos se comparan con los calcinados a  $350^\circ\text{C}$  durante 120 min, cuando la cantidad de materia orgánica restante es superior al 3%.

La figura 4.2.15 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes al precipitado después de ser tratado térmicamente a distintas temperaturas. En todos los difractogramas se obtienen los picos de difracción característicos de la estructura fluorita CGO, sin embargo la intensidad y estrechez de los picos varía, aumentando ésta conforme se incrementa la temperatura de calcinación, lo que indica un aumento paulatino del tamaño de cristalito.



**Figura 4.2.15.** *Difractogramas de rayos X del polvo tratado térmicamente a distintas temperaturas de calcinación. (●) Estructura fluorita CGO.*

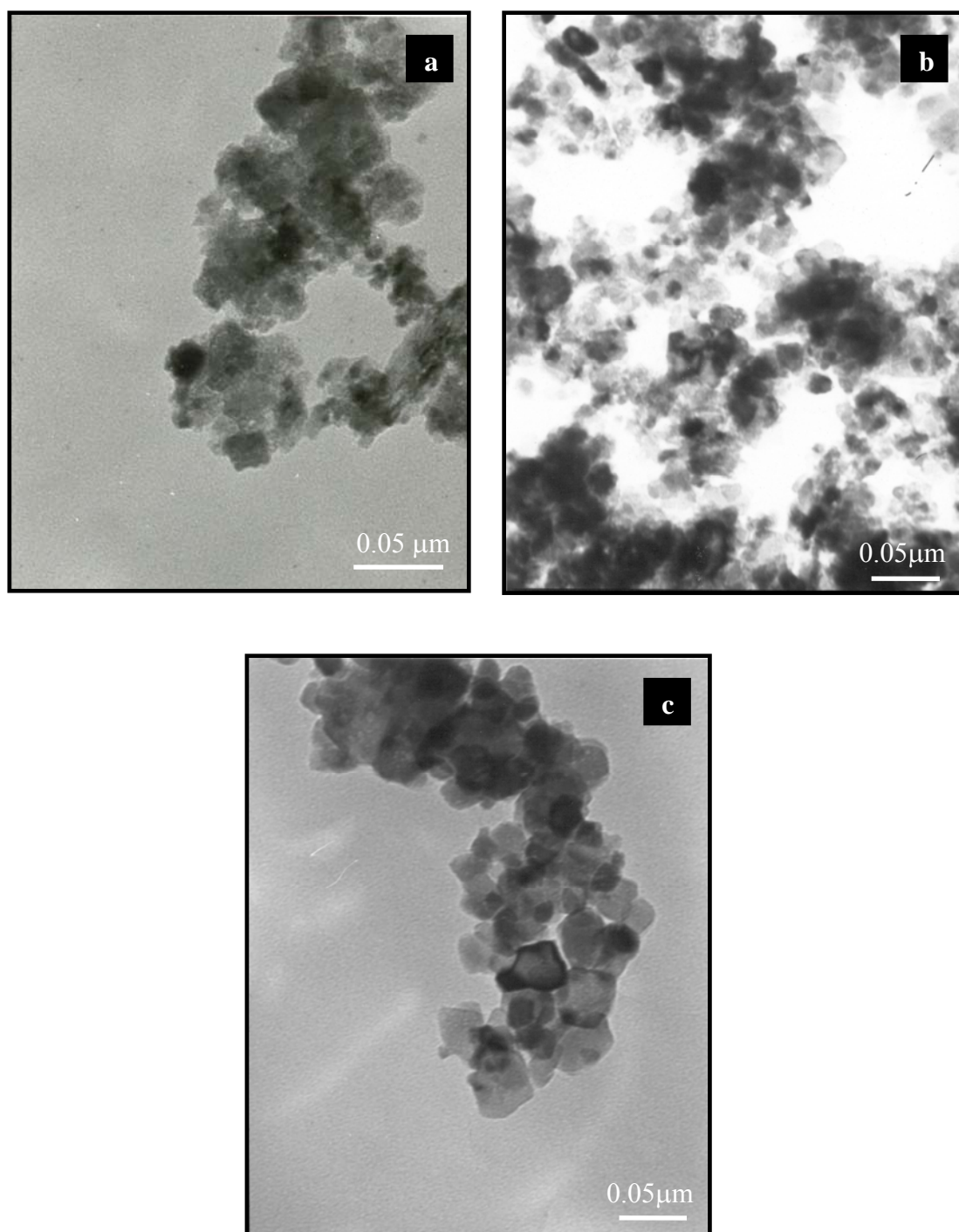
La evolución del tamaño de cristalito,  $d_{DRX}$ , en función del tratamiento térmico de calcinación aplicado, se ha realizado en primer lugar mediante el cálculo del mismo a partir de los difractogramas de rayos X con la ecuación de Debye-Scherrer. La tabla 4.2.2 recoge las características de los polvos cerámicos sometidos a varias temperaturas de calcinación. Esta tabla refleja claramente que la temperatura de calcinación afecta significativamente en el tamaño de cristalito y tamaño de aglomerado así como en la superficie específica de los polvos.

El tamaño de cristalito aumenta ligeramente conforme aumenta la temperatura de calcinación, pero en ningún caso de forma exagerada. Así, para los polvos calcinados a 350°C,  $d_{DRX}$  es de 16.02 nm, mientras que para los polvos calcinados a 600 y 780°C el tamaño de cristalito es de 15 nm y 25 nm respectivamente. La diferencia observada

entre estos valores para los polvos calcinados a 350°C con respecto a los calcinados a mayor temperatura demuestra que los polvos calcinados a más baja temperatura no han eliminado completamente la totalidad de su materia orgánica, y que por tanto, un aumento en la temperatura de calcinación implica una eliminación de la materia orgánica restante en los polvos, sin que con ello se produzca un aumento muy brusco del tamaño medio de las partículas. Por lo tanto, según los resultados experimentales obtenidos, una temperatura de calcinación de 780°C no provoca una tendencia al engrosamiento de los cristalitos como cabría esperar a tan alta temperatura. En este aspecto, existen trabajos como el de Kirk y Word [24] o el de Kamruddin y col. [25] en los que se afirma, para el caso de un polvo cerámico basado en CeO<sub>2</sub> exclusivamente, que la tendencia al engrosamiento del tamaño de los cristalitos es exageradamente visible a partir de los 850-900°C. En nuestro caso, la ausencia de engrosamiento de las partículas, incluso en las temperaturas de calcinación más altas, queda confirmado con la observación de los polvos calcinados a distintas temperaturas mediante otras técnicas que se detallan y describen a continuación, como por ejemplo mediante microscopía electrónica de transmisión cuyas micrografías se representan en la figura 4.2.16.

**Tabla 4.2.2.** *Características de los polvos calcinados.*

Temperatura.- Tiempo calcinación	Tamaño part. (Coulter)  d <sub>50</sub> (μm)	Superficie específica  S (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño part. (BET)  d <sub>s</sub> (nm)	Tamaño part. (MET)  d <sub>MET</sub> (nm)	Tamaño cristalito  d <sub>DRX</sub> (nm)
350°C-120min	1.70	64.2	12.89	20 <sup>±10</sup>	16.02
600°C-120min	1.17	47.4	17.45	20 <sup>±10</sup>	17.10
780°C-60min	1.83	39.2	21.11	30 <sup>±20</sup>	24.50



**Figura 4.2.16.** Micrografías obtenidas por MET del polvo calcinado a (a) 350°C/120 min, (b) 600°C/120 min y (c) 780°C/60 min.

En todas ellas se observan las partículas primarias que integran los aglomerados de dichos polvos calcinados, las cuales presentan un tamaño de partícula,  $d_{MET}$ , que se encuentra comprendido entre 10 y 50 nm. Dichos valores están en concordancia con aquellos calculados mediante DRX y ambos con los valores calculados a partir de la ecuación (4.2.8) y de los datos de superficie específica obtenidos mediante BET.

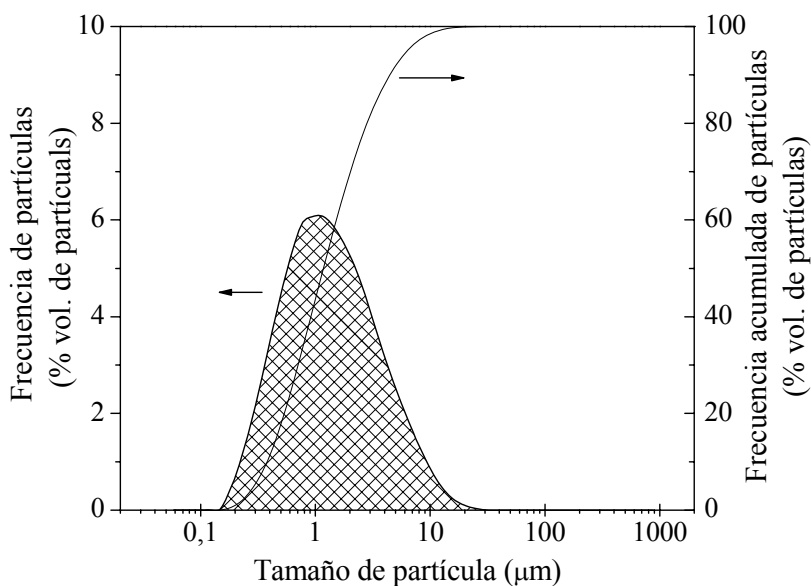
Como era de esperar, el tamaño de partícula de los polvos calcinados a menor temperatura es algo inferior al de aquellos calcinados a una temperatura superior y en consecuencia estos últimos polvos de mayor tamaño de partícula poseen una superficie específica inferior. Por otra parte y en general, a mayor temperatura de calcinación mayor es la tendencia a que se formen aglomerados cristalinos, y nuevamente este fenómeno implica una disminución en la superficie específica de los polvos.

De igual modo que en el anterior método de procesamiento, PCS-EG, los valores  $d_{50}$  corresponden supuestamente a tamaños de aglomerados y no al de las partículas discretas que integran los mismos.

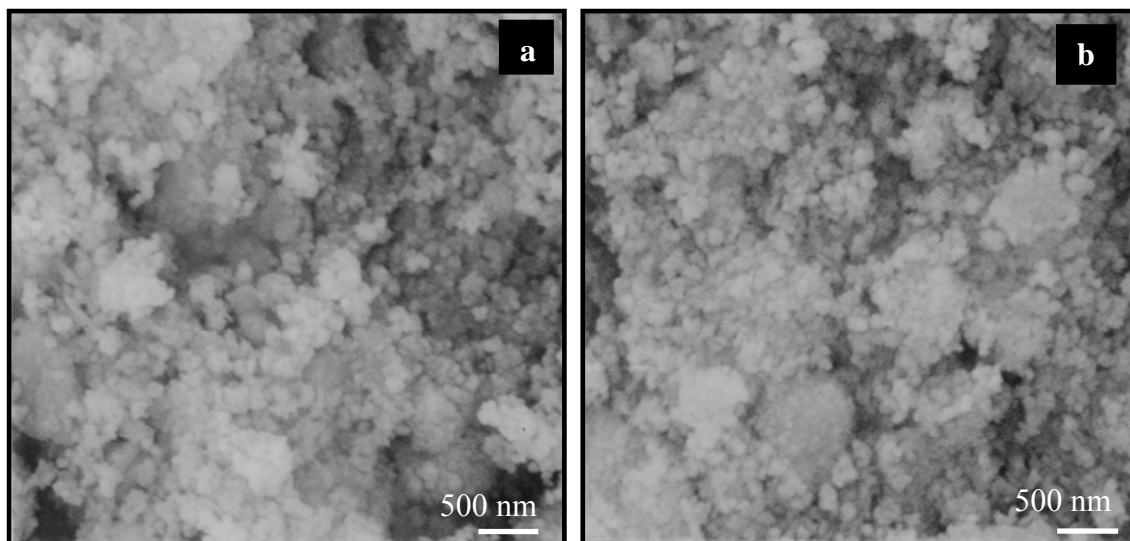
En todos los casos se obtuvieron curvas similares de distribución de tamaños de partículas. A modo representativo se representa en la figura 4.2.17 la curva característica de los polvos calcinados a 600°C/120min y sometidos a molienda atrición durante 2h en etanol. De la observación de la curva se aprecia una distribución unimodal estrecha de tamaños bien definida con un tamaño promedio de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  que corresponde por tanto al tamaño de aglomerado.

La existencia de algunos aglomerados también fue evidente en la observación de todas las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.2.18 se presentan aquellas correspondientes a los polvos calcinados a temperaturas superiores, con apenas diferencias entre ellas. En todos los casos se trata de polvos bastante sueltos, con aglomerados blandos cuasi-esféricos de un tamaño

aproximado de 0.5-1.0  $\mu\text{m}$ , muy uniformes y mecánicamente débiles. Estas características permitirán, previsiblemente, la obtención de compactos en verde con una distribución de tamaños de poros muy uniforme.



**Figura 4.2.17.** Curva de distribución de tamaños y tamaño medio de partículas para los polvos calcinados a 600°C/120 min y molidos atrición.



**Figura 4.2.18.** Micrografías obtenidas por MEB del polvo calcinado a (a) 600°C/120min y (b) 780°C/60 min.

La obtención de un polvo muy fino con una distribución de tamaños tan estrecha, ha sido posible gracias a un control exhaustivo de la velocidad de precipitación, conseguido al añadir muy lentamente y de forma continuada el agente precipitante sobre la disolución. Esto explicaría el hecho de que los resultados obtenidos en cuanto a características de aglomerados no coincidieran con los reportados por Chen y Chen [23], en cuyo caso se obtenía a una temperatura de calcinación de 450°C aglomerados de 7  $\mu\text{m}$ , y tampoco con los resultados publicados por Djuricic y Pickering [26], en cuyo estudio se afirma que el uso de hidróxido amónico como agente precipitante conlleva la formación de aglomerados duros y no uniformes.

En cambio se asemejan más a los obtenidos mediante técnicas de precipitación homogénea, técnica donde por ejemplo la velocidad de precipitación puede ser controlada ajustando la velocidad de hidrolización de la hexametilentetramina.

De esta forma, aunque en nuestro caso la precipitación sea directa, se podría considerar casi como una precipitación homogénea, puesto que a diferencia del resto de precipitaciones directas donde el agente precipitante es añadido bruscamente a la solución, lo que puede provocar en la misma importantes gradientes de concentración e inhomogeneidades, en nuestro caso el pH de la solución aumenta lentamente y por tanto se trata de una precipitación controlada.

A partir de los resultados obtenidos tanto en PCS como en hidróxidos, se podría predecir a priori que de todos los polvos obtenidos, aquellos cuyas características cumplan una serie de requisitos, como son, un crecimiento de partícula no excesivamente grande, polvos desaglomerados o si poseen aglomerados que éstos sean esféricos y blandos (es decir, fáciles de romper), así como unas distribuciones de tamaños de partícula uniformes y unimodales, favorecerán que el polvo cerámico fluya



fácilmente y las partículas se agrupan adecuadamente durante el llenado de los moldes para el prensado isostático. En consecuencia permitirá la obtención de compactos en verde con una alta densidad de compactación y con una porosidad muy pequeña y uniforme que en resumen derivarán en la obtención de cerámicas altamente densificables y con una microestructura adecuada a nuestras necesidades.

Entre los polvos que reúnen esta serie de características de forma más evidente estarán principalmente los obtenidos mediante PCS-EG y calcinados a mayor temperatura en un corto periodo de tiempo, 700°C/1min, y también de los obtenidos vía hidróxidos aquellos calcinados a temperaturas más elevadas, 600°C/120 min y 780°C/60 min.

#### **4.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS EN VERDE**

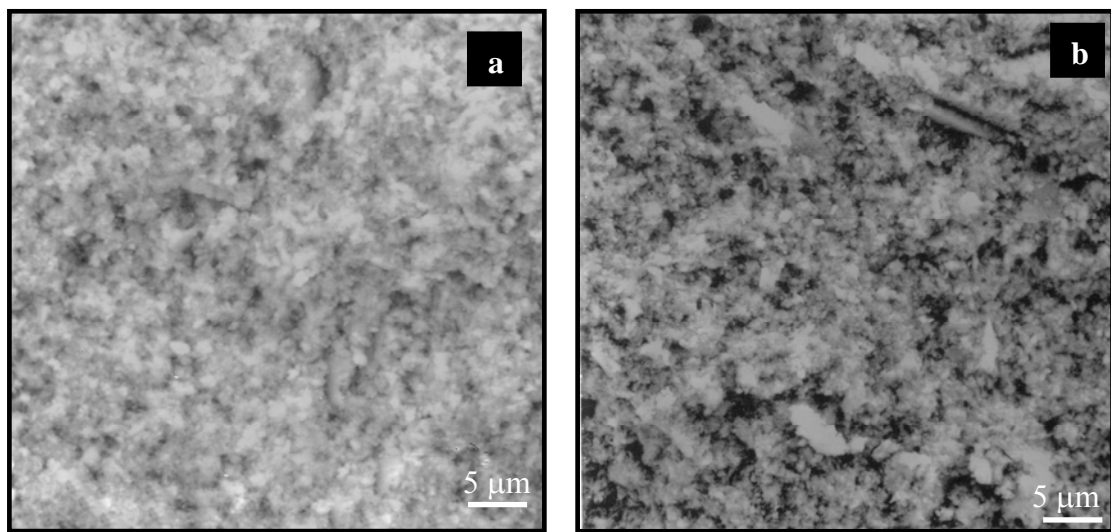
Además del tamaño y de la morfología de los aglomerados, también es muy importante su compactación durante el proceso de prensado. De esta forma, la distribución de poros en el compacto y la morfología de los mismos, dará idea de su posterior comportamiento en la sinterización.

La figura 4.2.19 muestra las micrografías, mediante MEB, de la fractura en verde para las composiciones sintetizadas vía hidróxidos y PCS-EG, ambas calcinadas a 600°C durante 120 min.

Los polvos sintetizados vía hidróxidos y calcinados a temperaturas superiores, 600°C (CHO-H6) y 700°C (CGO-H7), compactan de forma similar a la de los polvos sintetizados vía PCS-EG y calcinados a mayor temperatura, 700°C, (CGO-EG7). En principio parece que con bastante uniformidad, sin la presencia de defectos de prensado como grietas, esquinas de aglomerados sin romper durante el prensado, etc., como se

puede observar en la figura 4.2.19.a. Sin embargo, para los polvos obtenidos vía PCS calcinados a 600°C (CGO-EG6) y vía hidróxidos calcinados a 350°C (CGO-H3), el empaquetamiento del polvo es bastante heterogéneo, como se observa en la figura 4.2.19.b, donde los gradientes de densidad en los compactos son claramente visibles.

Estos gradientes de densidad serían debidos a la distribución de tamaños tan heterógena que existen en estos polvos, como ya se ha comentado anteriormente.

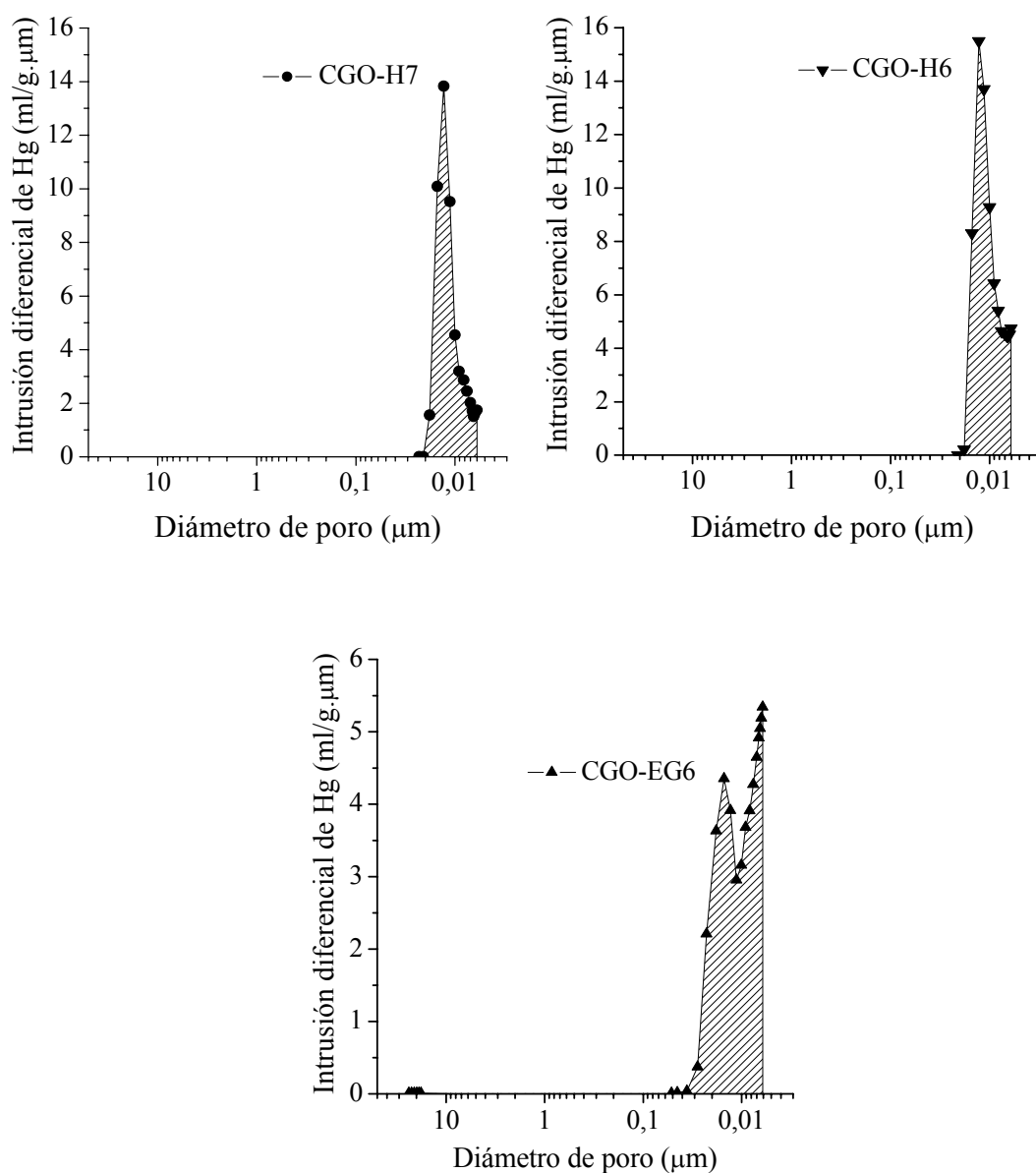


**Figura 4.2.19.** Microestructuras de fractura en verde, a) CGO-H6 y b) CGO-EG6.

En la figura 4.2.20 se representan las curvas de distribución de tamaños de poro sobre los compactos en verde de alguna de las muestras más significativas. De acuerdo con dicha distribución se pueden establecer tres intervalos perfectamente definidos:

- a) Poros cuyo diámetro es inferior a 6 nm, es decir, por debajo del límite de detección del porosímetro, y están localizados entre los cristalitos dentro de un agregado.

- b) Poros llamados de primera generación o poros matriz, cuyo diámetro está comprendido entre 6 y 100nm, y que se localizan entre los agregados (intraaglomerados), es decir, dentro de los aglomerados.
- c) Poros denominados de segunda generación, cuyo diámetro es superior a 100nm y que se localizan entre los aglomerados (interaglomerados) [27, 28].



**Figura 4.2.20.** Distribución de tamaños de poros de las muestras compactadas.

En un principio, únicamente los compactos sintetizados a partir de hidróxidos y calcinados a 780°C, CGO-H7, presentan una distribución de tamaños de poros muy estrecha y unimodal con un máximo centrado en torno a 13 nm. Esta distribución indica un polvo calcinado suelto y de alta porosidad interna que está formado por aglomerados muy blandos, de baja resistencia mecánica y que se rompen fácilmente durante la compactación, dando lugar a poros de tamaño casi idéntico.

En cambio, los compactos calcinados a 600°C, CGO-H6, presentan una distribución de tamaños de poro predominantemente cuasiunimodal (cuyo tamaño de poro encontrado más frecuentemente está en un tamaño próximo a 13 nm) y con una cola de tamaños de poro pequeños <6 nm (por debajo del límite de detección del porosímetro). Los primeros estarían atribuidos a porosidad dentro de los aglomerados y el resto de poros de menor tamaño a porosidad entre cristalitos. Además, el hecho de que los compactos CGO-H6, cuyo polvo poseía una superficie específica superior, posea un volumen de poro más alto, 0.099 frente a 0.086 cm<sup>3</sup>/g, comparado con los compactos CGO-H7, corrobora la presencia de un mayor número de poros con un diámetro inferior a 6nm para el caso de los compactos CGO-H6. Es decir, éstos últimos se encuentran algo más aglomerados que los CGO-H7, sin embargo dichos aglomerados presentan una elevada porosidad interna que implica un aumento de la superficie específica de los mismos.

Por otra parte, para el caso de los compactos obtenidos por PCS y calcinados a 600°C, CGO-EG6 se observa una distribución de tamaños de poro bastante ancha, comprendida entre 50 y 6 nm, aunque un tanto asimétrica hacia tamaños de poro inferiores a 6 nm. Además se observa la presencia de porosidad residual con poros excesivamente grandes (>18 µm), porosidad originada posiblemente por la presencia de

algunos aglomerados muy fuertes, de alta resistencia mecánica, que no se rompen durante la compactación.

Los resultados obtenidos en ambos casos confirman nuestras suposiciones acerca del comportamiento de compactación de dichos polvos.

La curva de distribución de tamaños de poros puede ser utilizada para predecir cual será el comportamiento durante la sinterización de un material. Así, en principio, de lo anteriormente expuesto se puede avanzar que los compactos con una curva de distribución de poros ancha, bimodales o con un elevado porcentaje de poros mayores de 100nm, densificarán peor como consecuencia tanto de la presencia de polvos altamente aglomerados que dan lugar a la existencia de grandes poros entre ellos, aunque el tamaño de cristalito sea muy pequeño, como por la fortaleza de los mismos. En cambio, las curvas de distribución de poros unimodales o cuasimodales densificará mejor. Entre los primeros se encontrarán los compactos CGO-EG6 y CGO-H3, de este último no se ilustra la porosimetría puesto que la única diferencia entre ellos es que en CGO-H3 no aparecen poros de tamaños superior a 18  $\mu\text{m}$ . Entre los segundos, estarían el resto, los compactos obtenidos vía hidróxidos y calcinados CGO-H6 y CGO-H7 y los obtenidos vía PCS-EG, CGO-EG7, cuya porosimetría tampoco se muestra por ser similar al resto.

#### **4.2.4. PROCESO DE SINTERIZACIÓN**

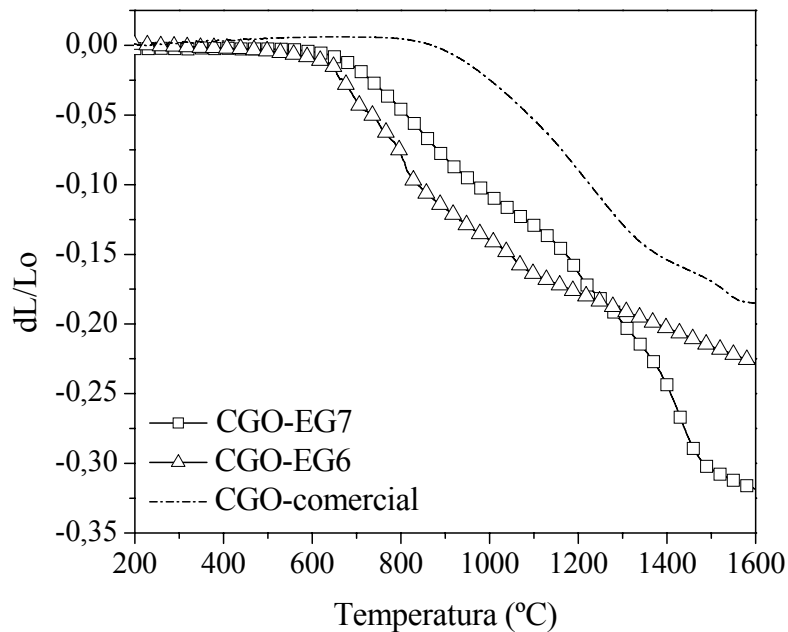
##### **4.2.4.1. Compactos PCS-EG**

A través de ensayos de dilatometría es posible examinar cómo densifican los compactos. Así, en la figura 4.2.21 se muestra la evolución de la contracción lineal

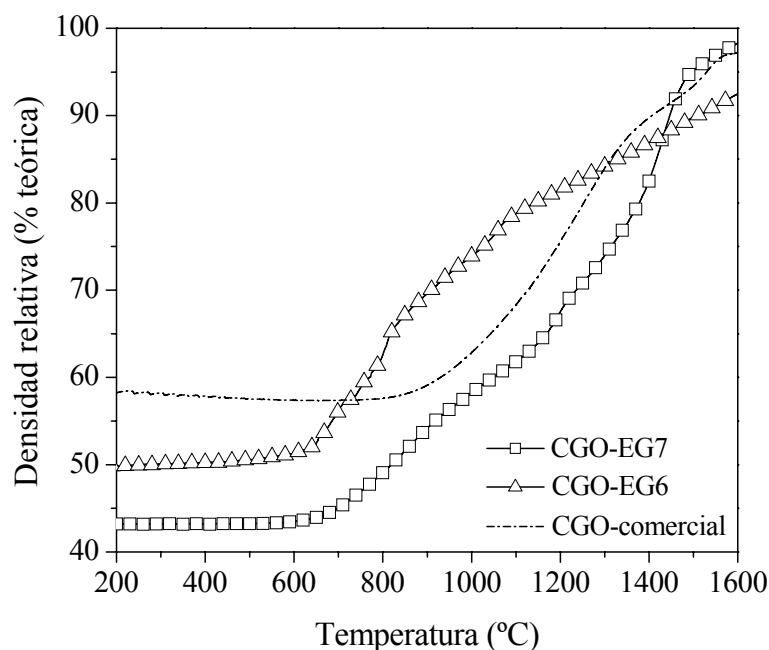
durante el transcurso de la sinterización de los materiales preparados por el método PCS y calcinados a 600°C (CGO-EG6) y 700°C (CGO-EG7). Además para comparar, se incluye la evolución de sinterización de polvos submicrónicos de  $\text{Ce}_{0.9}\text{G}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  comerciales y que se utilizarán en el siguiente subcapítulo 4.3 (Óxido de Ceria-Gadolinia 90-10 LSA, Rhodia GmbH, FRG). A partir de estos datos y aplicando la ecuación (4.2.15) se puede obtener la curva de densificación teórica en función de la temperatura de sinterización (figura 4.2.22).

$$\% \text{ dens. rel} = \frac{100 \rho_{\text{verde}} (\Delta l)^3}{\rho_{\text{teórica}}} \quad (4.2.15)$$

donde  $\Delta l$  es la variación lineal de la muestra durante el calentamiento,  $\rho_{\text{verde}}$  es la densidad en verde de la muestra y  $\rho_{\text{teórica}}$  es la densidad teórica de la muestra (en nuestro caso  $\approx 7.25 \text{ g/cm}^3$ ).



**Figura 4.2.21.** Curvas de contracción lineal correspondientes a la etapa de calentamiento del ensayo de dilatometría para los dos materiales procesados por el método PCS-EG y del polvo comercial (Rodia GmbH).



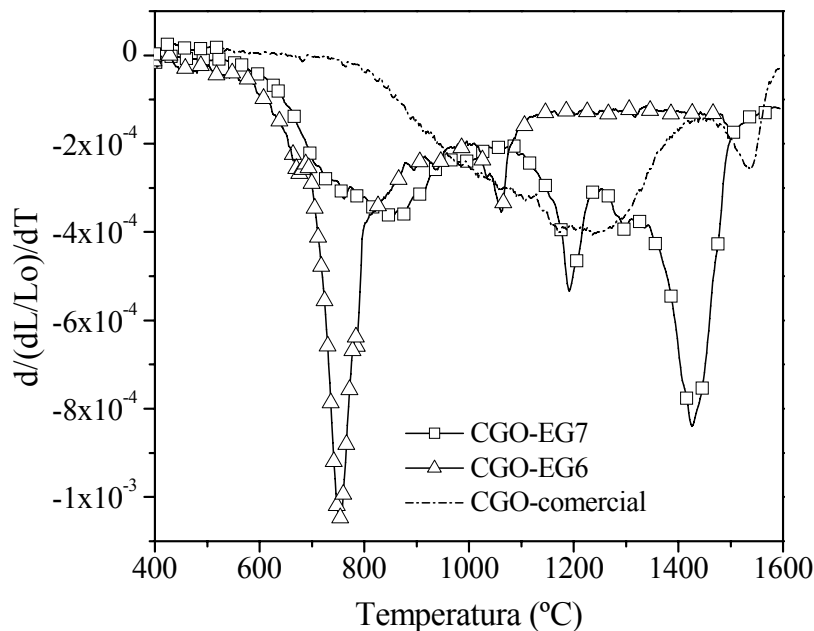
**Figura 4.2.22.** Curvas de densificación teórica en función de la temperatura de sinterización para los dos materiales procesados por el método PCS-EG y del polvo comercial (Rhodia GmbH).

Ambas figuras, 4.2.21 y 4.2.22, revelan importantes diferencias en la temperatura de inicio de la densificación. Los materiales CGO-EG, con una densidad en verde de los compactos menor ( $\approx 43\text{--}48\%$  dens. rel.) comienzan a densificar a temperaturas entre 600 y 650°C, mientras que en el material CGO comercial la densificación sólo es notable a temperaturas superiores a 850°C, a pesar de su alta densidad en verde ( $\approx 58\%$  dens. rel.). En el caso de los polvos CGO-EG, los calcinados a menor temperatura y en principio con una densidad en verde superior, inician su densificación a temperaturas relativamente más bajas que los polvos calcinados a mayor temperatura, sin embargo no alcanzan una densificación completa hasta temperaturas muy elevadas ( $>1600^\circ\text{C}$ ), alcanzando densidades tan bajas como de 93% dens. rel. a 1600°C. Frente a estos, los compactos CGO-EG7 y CGO-comercial alcanzan el punto final de densificación a  $\approx 1550^\circ\text{C}$  con unas densidades relativas de 98.3% y una

contracción de aproximadamente de 32% y 97.2% con una contracción lineal del 19%, respectivamente.

En principio estos comportamientos podrían estar relacionados con los diferencias existentes en distribución y tamaños de poros de los compactos en verde de cada polvo.

En la figura 4.2.23 se representa la velocidad de densificación frente a la temperatura de sinterización para los mismos compactos comentados anteriormente. Se puede observar cómo la temperatura correspondiente al principal máximo de velocidad de densificación se incrementa con el aumento del tamaño promedio de poro y con el grado de aglomeración, es decir, la mayor temperatura para la velocidad máxima de densificación ocurre en las muestras CGO-EG6 ( $\geq 1600^{\circ}\text{C}$ ), la cual presenta un comportamiento de sinterización muy heterogéneo.



**Figura 4.2.23.** Velocidad de contracción en función de la temperatura de sinterización para los dos materiales procesados por el método PCS y de un polvo comercial.



En este caso aparecen tres máximos a 750°C ( $\approx 6.8\%$  contracción lineal), 1060°C ( $\approx 18.3\%$  contracción lineal) y 1600°C ( $\approx 24.0\%$  contracción lineal), relacionados posiblemente con la eliminación de poros muy pequeños en el primer máximo, poros pequeños pero de tamaño superior en el segundo y poros muy grandes en el tercer máximo. Tal fenómeno, como se muestra en la figura 4.2.22, retrasa el punto final de densidad a una temperatura superior.

En los compactos CGO-EG7, el primer máximo se desplaza a temperaturas ligeramente superiores entre 800 y 900°C con una contracción del  $\approx 5.0\%$  y únicamente existen dos máximos bien definidos, un primero a 1200°C ( $\approx 16.2\%$  contracción lineal) y otro a 1450°C ( $\approx 30\%$  contracción lineal).

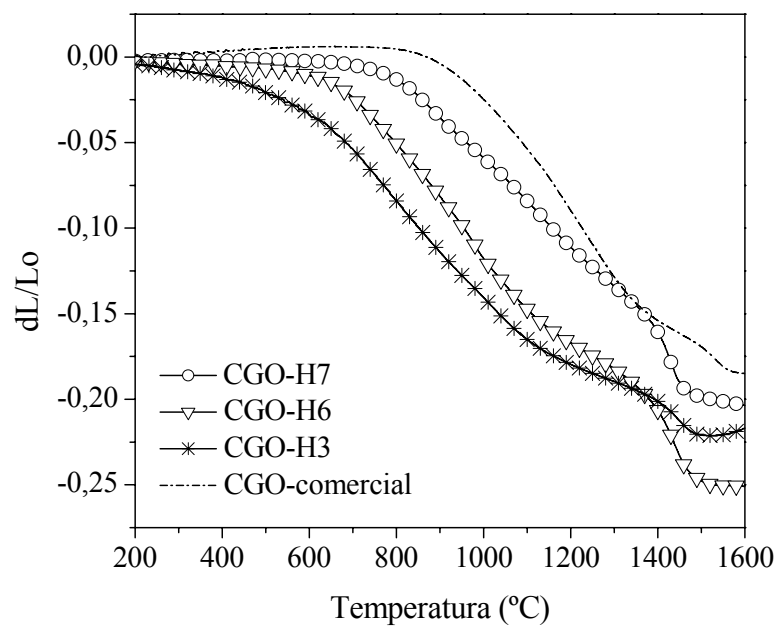
En resumen, se consigue reducir la temperatura de máxima densificación en los polvos calcinados a 700°C frente a los de menor temperatura de calcinación y lo que es más significativo, se mejora el comportamiento de densificación frente a polvos comerciales submicrónicos, en los cuales el máximo de densificación se desplaza a temperaturas superiores ( $\geq 1550^\circ\text{C}$ ). Nuevamente los diferentes máximos existentes se corresponden con la eliminación de los distintos poros existentes en el compacto. Se puede asumir que a una temperatura inferior a 1200°C, los poros dentro de los aglomerados migran hacia los poros entre aglomerados, es decir los poros más finos desaparecen y los más grandes crecen y, en consecuencia, el tamaño medio de poro aumenta considerablemente. Además en ambas muestras, puesto que entre 750 y 900°C no existe una densificación significativa ( $\leq 6.8\%$  contracción lineal), podría ser asumido que la desaparición de pequeños poros a dichas temperaturas tiene lugar mediante un mecanismo de difusión superficial [29].

#### 4.2.4.2. Compactos precipitación de hidróxidos

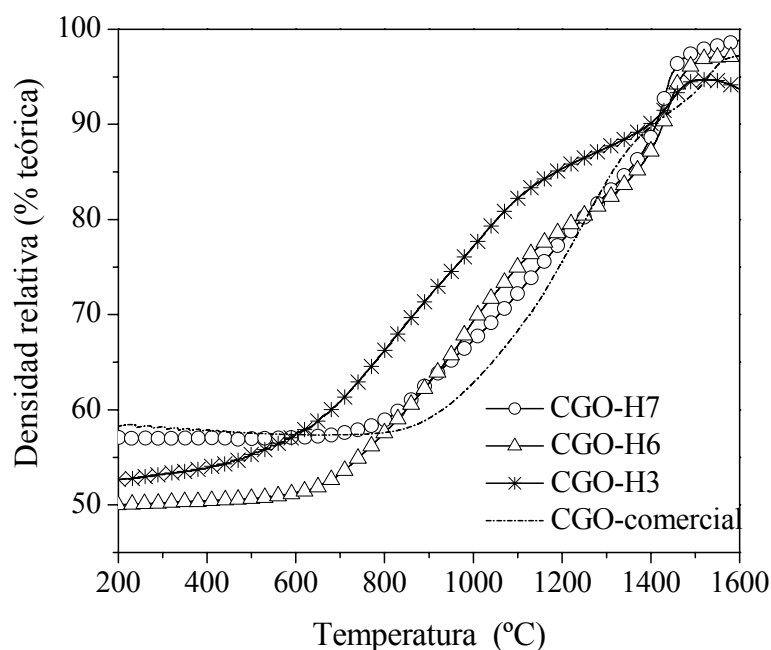
La figura 4.2.24 y 4.2.25 muestran las curvas de sinterización a velocidad de calentamiento constante de las composiciones obtenidas por precipitación de hidróxidos y las curvas de densificación, respectivamente.

En todos los casos se obtienen unos comportamientos de sinterización mejores que para el caso de los compactos CGO-comercial.

Los resultados indican que los compactos del material CGO-H3 con una densidad relativa en verde del 52% comienzan a densificar a 500°C, mientras que los otros dos lo hacen a 700°C (CGO-H6) y 850°C (CGO-H7).



**Figura 4.2.24.** Contracción lineal en función de la temperatura de sinterización, correspondientes a la etapa de calentamiento del ensayo de dilatometría para los dos materiales procesados por precipitación de hidróxidos y para un polvo comercial (Rhodia GmbH).



**Figura 4.2.25.** Densificación relativa teórica en función de la temperatura de sinterización para los dos materiales procesados por precipitación de hidróxidos y para un polvo comercial (Rhodia GmbH) a modo de comparación.

La existencia de una distribución de tamaños de poros muy amplia en la primera de ellas, determina un comportamiento de sinterización muy heterogéneo y la baja densidad final alcanzada ( $\approx 95$  % dens. rel), confirman las consideraciones realizadas a priori, es decir, existen poros muy grandes que no pueden ser eliminados incluso a temperaturas elevadas.

Por otra parte, si bien es cierto que los compactos CGO-H7 y CGO-H6 poseen una densidad en verde muy distinta (57 y 50% dens. rel., respectivamente), ambos poseen un comportamiento de sinterización muy similar, es decir alcanzan el punto final de densificación a la misma temperatura  $\approx 1450^\circ\text{C}$ , con un  $\approx 25\%$  contracción lineal para CGO-H6 y un 20% para CGO-H7.

En la figura 4.2.26 se representan las curvas de velocidad de densificación para cada una de las composiciones junto con la CGO-comercial.

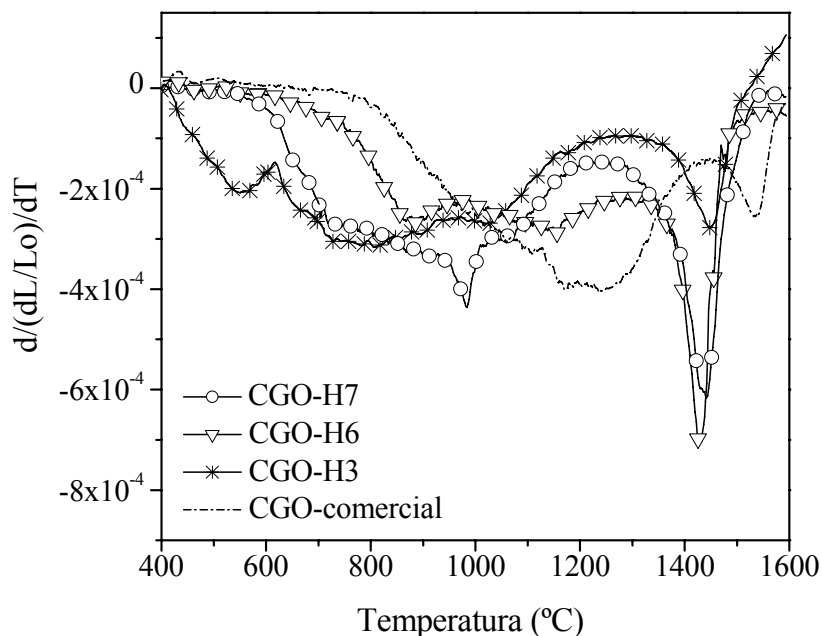
Aunque las curvas para las tres composiciones son bastante similares, en cuanto a que el máximo de la velocidad de densificación tiene lugar a una temperatura de sinterización, muy semejante, se pueden destacar algunos hechos relevantes:

1. En el caso de CGO calcinadas a mayor temperatura (CGO-H6 y CGO-H7), la velocidad máxima de densificación aumenta considerablemente respecto a la CGO-H3, de forma que pasa a ser de un factor 2 a 6 o 7, para el caso de CGO-H7 y CGO-H6 respectivamente.
2. El hecho de que la curva CGO-H3 presente muchos máximos en la curva de velocidad de densificación, incluso a 500°C, indica que la distribución de porosidad es muy heterogénea incluso con tamaños de poros muy pequeños. Para CGO-H6 únicamente aparece un máximo con dos pequeños hombros, comportamiento asociado a una distribución de poros bastante uniforme y a un tamaño de poros prácticamente único en todo el material, lo cual está confirmando la curva cuasi-unimodal de la porosimetría de mercurio.
3. La temperatura de velocidad máxima de densificación es de aproximadamente 1430°C para las dos muestras CGO-H6 y CGO-H7 y sus densidades finales a 1600°C muy semejantes, 97.2 y 98.8% dens. rel., respectivamente.

En base a los resultados obtenidos enfocaremos la discusión de los mismos asumiendo las siguientes consideraciones:

- Los polvos obtenidos tanto por PCS como por precipitación de hidróxidos están formados de pequeñas partículas que bajo compactación conducen a la formación de aglomerados densos, rodeados de regiones menos densas.

- En los compactos existen al menos dos tipos de poros, los localizados entre las partículas y dentro de los aglomerados densos (poros de primera generación) y los localizados entre los aglomerados (poros de segunda generación).
- El número de coordinación de los poros de primera generación es mucho menor que el de los poros de segunda generación.
- Durante la sinterización de los compactos en verde, ocurren procesos simultáneos de densificación y crecimiento de grano.



**Figura 4.2.26.** Velocidad de contracción en función de la temperatura de sinterización para los dos materiales procesados por precipitación de hidróxidos y para un polvo comercial.

En general, con un mayor o menor grado de compactación, la estructura de los compactos en verde está compuesta de regiones densas (aglomerados densos) con un elevado empaquetamiento en cuyo interior están localizados todos los poros pequeños, es decir, aquellos con un tamaño similar o menor al tamaño de partícula y, por lo tanto,

termodinámicamente inestables según la teoría de Kingery y Francois [30]. Las regiones mencionadas están aparentemente libres de defectos, al menos no detectables mediante MEB, sin embargo, pueden existir algunos pequeños defectos debido a pequeñas variaciones en el tamaño de partícula. En cambio, la estructura de las regiones entre aglomerados suele ser bastante desordenada y heterogénea, con algunas inhomogeneidades originadas como consecuencia de aglomerados no fracturados bajo presión. Dichas regiones poseen un agrupamiento de partículas con un número de coordinación superior al crítico, es decir, dichos poros presentan una superficie convexa y serán termodinámicamente estables.

Estas consideraciones se pueden entender mejor sobre la base de la termodinámica para la contracción de poros establecida por Kingery y Francois [30].

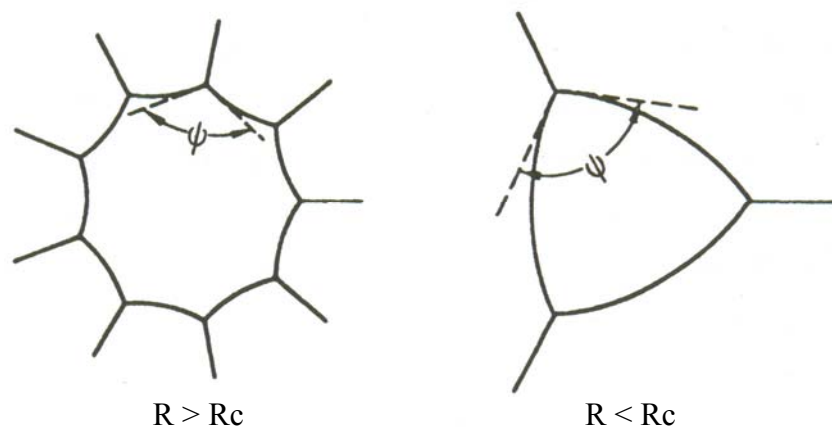
El número de coordinación de un poro y su ángulo diédrico,  $\phi$ , definido por la ecuación 4.2.16, determinan la morfología de superficie de un poro.

$$\cos \phi/2 = \alpha_{gb}/\alpha_s \quad (4.2.16)$$

siendo  $\alpha_{gb}$  la energía de borde de grano por unidad de área y  $\alpha_s$  la energía de superficie de poro por unidad de área.

Así, para un ángulo diédrico determinado y mirando desde dentro de este ángulo, existe un número de coordinación crítico,  $R_c$ , que define la transición de una superficie convexa a otra cóncava. Las superficies convexas corresponden a un número de coordinación alto, donde  $R > R_c$ , mientras que un número de coordinación más bajo ( $R < R_c$ ) se asocia con superficies cóncavas. En la figura 4.2.27 se muestran las morfologías de dos poros con el mismo volumen y ángulo diédrico pero con distinto número de coordinación.

Kingery y Francois [30] fueron los primeros en argumentar que durante la sinterización únicamente son capaces de desaparecer los poros con una superficie cóncava,  $R < R_c$  mientras que cuando  $R > R_c$  el poro crecerá. Su modelo está basado en la diferencia de energía libre existente entre los lados opuestos de una frontera curvada, como es el borde de grano y la superficie del poro, dicho gradiente de energía libre permite que la frontera tienda a moverse hacia su centro de curvatura. Es decir, sus afirmaciones se basan en que para que pueda contraer el poro debe existir una difusión de materia desde el borde de grano a la superficie del poro, dicho proceso está dirigido por la existencia de un gradiente de potencial químico entre ambos puntos y el signo de la diferencia de potencial químico dependerá de la superficie de curvatura del poro.



**Figura 4.2.27.** *Curvaturas de superficies para dos poros con el mismo volumen y ángulo diédrico.*

Este análisis muestra que inicialmente todos los poros presentan algo de contracción pero que solamente aquellos con una superficie cóncava serán termodinámicamente inestables y desaparecerán por completo. Así pues, cada tipo de poro se eliminará a una temperatura determinada, cuanto más grandes sean estos, se necesitarán temperaturas más elevadas o, en su defecto, tiempos más largos de sinterización para que se produzca su eliminación completa, por el contrario, los poros

con un tamaño similar o inferior al de las partículas serán termodinámicamente inestables y se eliminarán a temperaturas más bajas.

Por otra parte, los compactos en verde que poseen partículas con diferentes números de coordinación, como es nuestro caso, parece tener lugar durante la sinterización una reorganización interna simultánea de poros y de partículas. En este sentido, puede aplicarse sobre nuestros compactos CGO el modelo de Veringa [31, 32]. Dicho modelo reconoce que en alguna zona del empaquetamiento de las partículas existe un gradiente de la coordinación local que ejerce una presión sobre sus vecinos inmediatos, dependiendo dicha presión tanto de la coordinación local como total. Dicha presión estimula la densificación en zonas con una densidad relativamente alta y causa la dilución de las zonas donde la densidad del empaquetamiento es menor que el valor medio. Además, según las investigaciones llevadas a cabo por SagelRanssijn y col. [33] sobre cerámicas basadas en circonita estabilizada con itria, esta presión resulta finalmente en la formación o crecimiento de defectos en las cerámicas, y podría explicar la presencia de grandes defectos tras la sinterización de los compactos en verde aglomerados, los cuales presentaban ya pequeños defectos al inicio de la sinterización.

En cuanto a las primeras etapas de sinterización se puede predecir que existen dos procesos simultáneos:

1. Una eliminación de poros con un número de coordinación inferior a un valor crítico.
2. El comienzo de un proceso de crecimiento de grano.

En todos los compactos preparados por vía química tiene lugar una desaparición de los poros más pequeños y la aparición y/o crecimiento de poros más grandes. Así, en



los primeras etapas del proceso de sinterización los poros más pequeños, principalmente localizados dentro de los aglomerados, son rápidamente eliminados y los aglomerados, principalmente compuestos de partículas primarias, densifican ligeramente.

A medida que la densificación y el crecimiento de grano tiene lugar a estas temperaturas, el número de coordinación de los poros más grandes disminuye, es decir la relación tamaño de poro/tamaño de partícula llega a estar por debajo de un valor crítico dado y los poros grandes, ahora termodinámicamente inestables, pueden ser eliminados. Esta etapa correspondería con la etapa intermedia de sinterización.

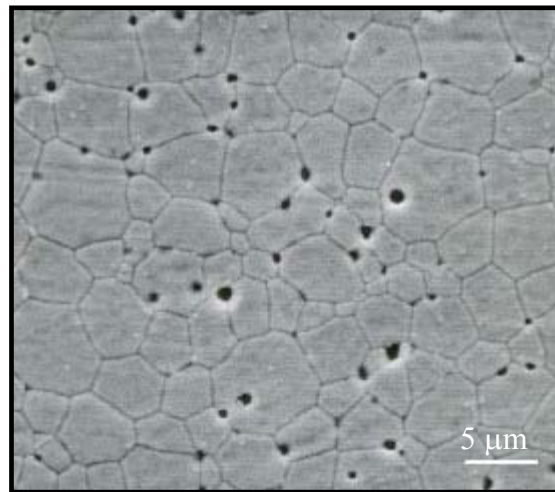
En la etapa final de sinterización casi todos los poros son termodinámicamente inestables, sin embargo, algunos de ellos no pueden ser eliminados a las temperaturas más altas de sinterización resultando en una baja densidad final relativa, como ocurre en el caso de CGO-EG6 y CGO-H3. Un fenómeno similar fue observado por Zhao y Harmer [27] en la etapa final de sinterización de la alúmina incluso en las condiciones de crecimiento de grano más ideales, debido a que el factor determinante es la cinética y no tanto la termodinámica.

Resumiendo, la mejora en la densificación de las muestras CGO-H7, CGO-H6 y CGO-EG7 confirma que está fuertemente relacionada con la distribución de tamaños de poro, es decir, cuanto menor sea el tamaño de poro y más estrecha la distribución de tamaños de poro en los compactos en verde mejor será la fuerza de conducción para la contracción de los poros y, por tanto, la densificación tendrá lugar de forma más rápida y homogénea.

En segundo lugar, se puede concluir que la eliminación de los poros con diferentes tamaños ocurre a temperaturas bien definidas, es decir, los más pequeños se eliminan a temperaturas más bajas y los más grandes necesitan temperaturas más altas. Esta suposición es consistente con la idea reportada por Roseen y col. [34] quienes

afirman que cuanto más pequeño sea el tamaño de los tamaños promedio de poro en el compacto en verde, más baja será la temperatura a la cual esos poros serán eliminados.

Por otra parte, el retardo en la densificación en el caso de las muestras CGO-H3 y CGO-EG6, teniendo tamaños promedio de poro superiores y el nivel de aglomeración superior, confirma la premisa anterior. Así una distribución de tamaños de poro ancha, un nivel de aglomeración alto y, por tanto, una microestructura del compacto en verde heterogénea conducen a gradientes en la densificación y son las principales causas del crecimiento de grano exagerado. Este es el caso por ejemplo de una muestra CGO-EG calcinada a 600°C y sinterizada a 1550°C durante 2h en aire, cuya microestructura se muestra en la figura 4.2.28.



**Figura 4.2.28.** *Micrografía de MEB de una muestra CGO-EG6 sinterizada a 1550/2h.*

#### **4.2.5. COMPORTAMIENTO DE DENSIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

A partir de los datos experimentales anteriores se puso de manifiesto que los mejores resultados de sinterabilidad se obtendrían en los materiales CGO-H6, CGO-H7 y CGO-EG7, por tanto se realizó únicamente en estas muestras un estudio tanto isotérmico como no isotérmico de la evolución de la densidad.

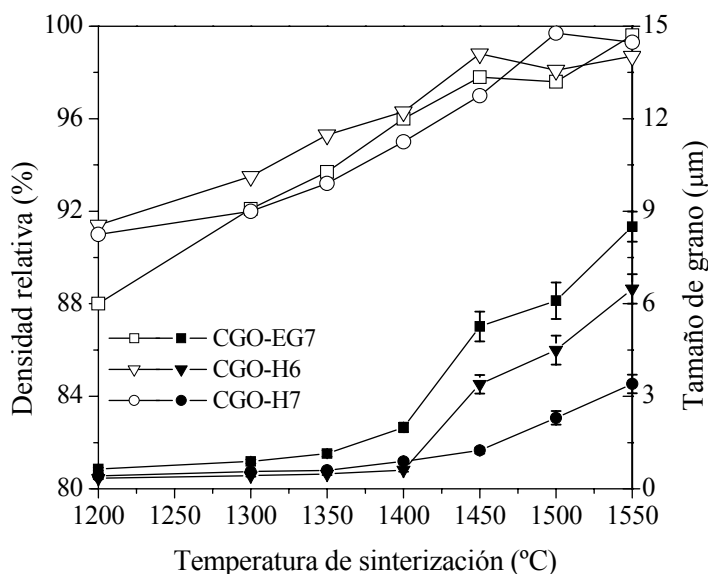
##### **4.2.5.1. Densificación no-isotérmica**

La figura 4.2.29 muestra la evolución de la densidad de estos materiales en función de la temperatura para un tiempo de sinterización de 4h.

El proceso de densificación en las muestras CGO-EG7 y CGO-H6 presenta dos o tres etapas bien definidas: la primera hasta  $\approx 1450^{\circ}\text{C}$ , en la que la densificación es rápida hasta  $1350\text{-}1400^{\circ}\text{C}$  y lenta hasta los  $1450^{\circ}\text{C}$ , la segunda, entre  $1450$  y  $1500^{\circ}\text{C}$ , en donde la densificación de los materiales permanece constante o disminuye ligeramente para finalmente a temperaturas superiores ( $1500^{\circ}\text{C}$ ) volver a aumentar paulatinamente, hasta alcanzar en todos los casos densidades tan altas como  $>99\%$  dens. rel.

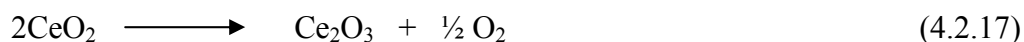
En las muestras CGO-H7 la única diferencia respecto a las anteriores es que en éstas el proceso de desdensificación no aparece hasta temperaturas superiores a los  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Este proceso de sinterización propuesto coincide con los experimentos de dilatometría explicados anteriormente. Los fenómenos observados indican que, hasta  $1450$  ó  $1500^{\circ}\text{C}$ , según el tipo de muestra, se produce todo el proceso de eliminación controlada de los poros hasta alcanzar el nivel máximo de densificación en cada caso, siendo de  $97.8$  y  $98.8\%$  dens. rel. para las muestras CGO-EG7 y CGO-H6 sinterizadas a  $1450^{\circ}\text{C}$  durante 4h y de  $99.3\%$  para CGO-H7 sinterizada a  $1500^{\circ}\text{C}$  durante 4h.



**Figura 4.2.29.** Efecto de la temperatura de sinterización sobre la densidad relativa de las muestras sinterizadas durante 4h.

El proceso de desdensificación, es decir, de disminución de la densidad con el aumento de la temperatura de sinterización, puede ser debido a la formación de oxígeno gas procedente de una ligera reducción de  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , de acuerdo con la siguiente ecuación:



Así, la eliminación de este gas genera una nueva pequeña porosidad que provoca una disminución adicional de la densidad.

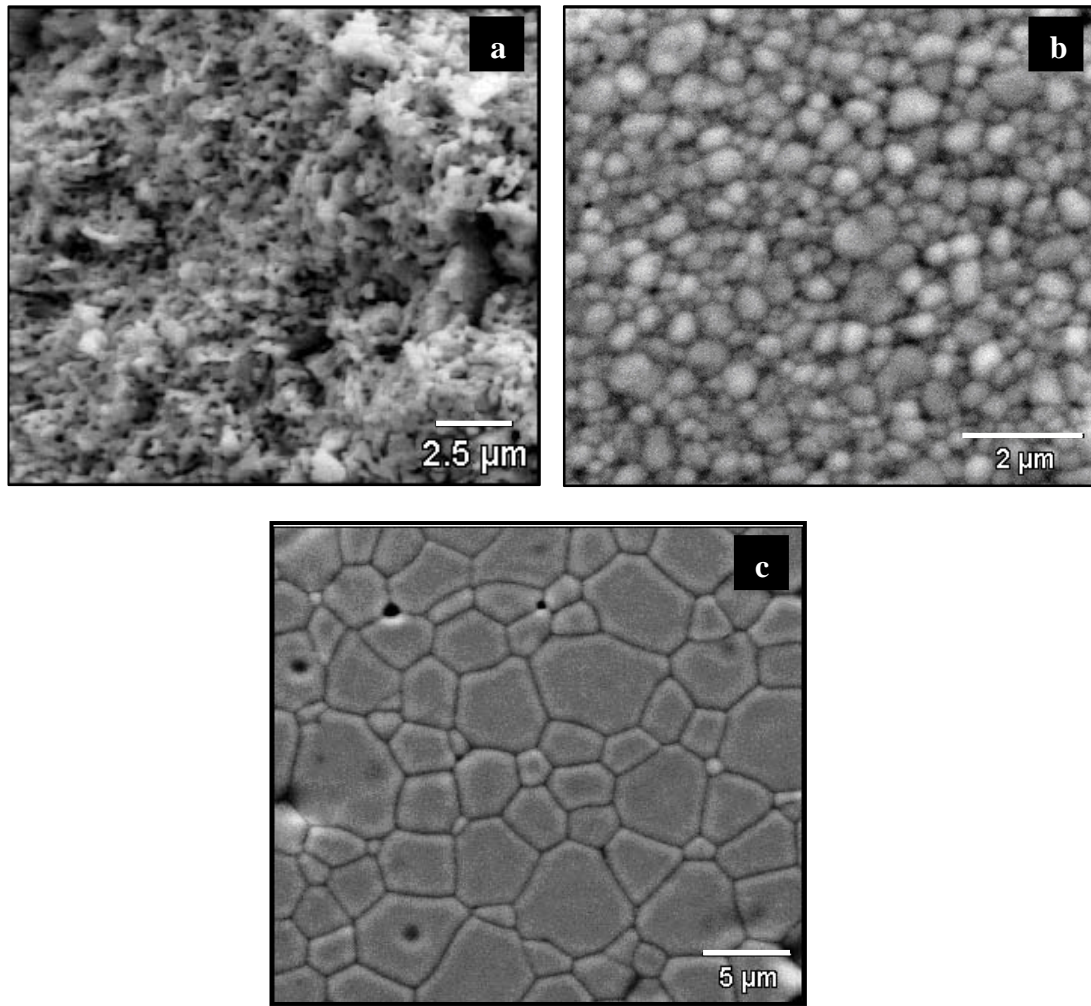
En cuanto a la evolución del tamaño promedio de grano, existe un crecimiento de grano gradual mientras el proceso de densificación es rápido ( $\leq 1400^\circ\text{C}$ ), lo que está de acuerdo con las investigaciones aportadas por Gupta y col. [35]. En cambio, a altas temperaturas de sinterización aunque sigue produciéndose la eliminación de la porosidad residual existente en los bordes de grano y en los puntos triples o, en el caso

más desfavorable, en el interior de los mismos, la densificación no es tan rápida como a temperaturas inferiores y el tamaño promedio de los granos de las muestras sinterizadas aumenta considerablemente. Esto indica que a partir de esta temperatura tienen lugar simultáneamente dos procesos, eliminación de poros y crecimiento de grano y que además éste último será el que predomine, como se puede observar claramente en la gráfica, donde el tamaño de grano en tan solo 50°C se duplica.

Las figuras 4.2.30, 4.2.31 y 4.2.32 muestran las micrografías realizadas por MEB de la superficie de fractura de las muestras sinterizadas a 1200°C y de las superficies pulidas a 1400 y 1500°C durante 4h. En estas microestructuras se observa la mejora en la densificación conforme se incrementa la temperatura de sinterización y el crecimiento de grano tan significativo que ocurre a altas temperaturas. Además, a estas temperaturas los poros que no se han eliminado se localizan en los bordes de grano o en los puntos triple, existiendo en raras ocasiones una porosidad intragranular.

Para el caso de las muestras CGO-H7 la cinética de crecimiento de grano es más lenta si se compara con el resto de las muestras, es decir, en estas muestras el engrosamiento de los granos no predomina hasta temperaturas muy elevadas,  $\geq 1550^{\circ}\text{C}$ .

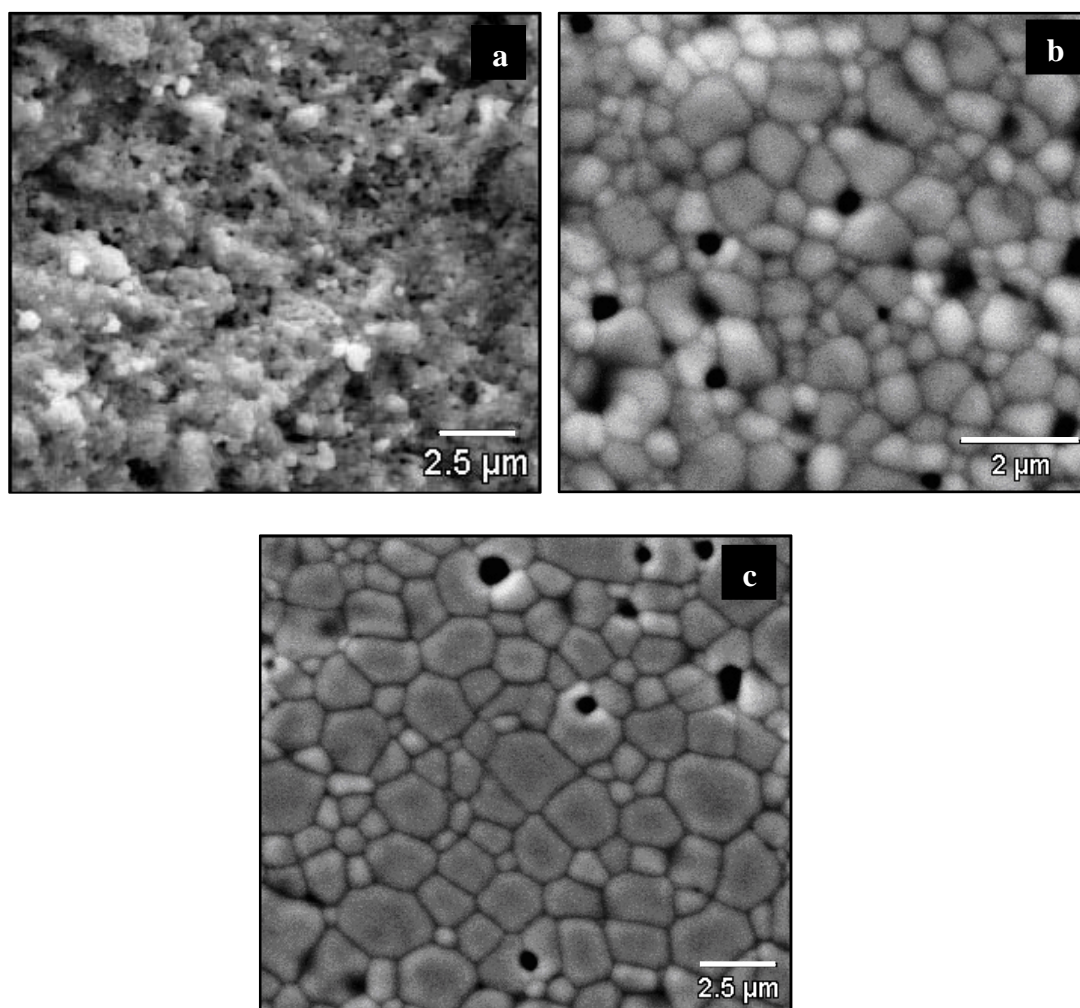
Estas diferencias en el comportamiento de crecimiento de grano pueden ser atribuidas a diferencias en la uniformidad del empaquetamiento inicial de los compactos en verde tal y como reportan Merkert y col. [36] para el caso de síntesis de aglomerados nanocristalinos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ellos sugieren que un compacto en verde homogéneo debería ser usado para reducir la velocidad de engrosamiento en la etapa inicial e intermedia de sinterización.



**Figura 4.2.30.** *Microestructuras de muestras CGO-H6 sinterizadas durante 4h, a) 1200°C (fractura), b) 1400°C y c) 1500°C (superficies pulidas).*

Puesto que a bajas temperaturas de sinterización (1200°C) existen zonas diferenciadas, donde existen gran cantidad de poros (tamaño de grano pequeño) y otras donde la densificación es muy alta (tamaño de grano superior) (figuras 4.2.30.a, 4.2.31.a y 4.2.32.a), se puede suponer que el crecimiento de grano comienza en primer lugar en las regiones más densas (aglomerados) y simultáneamente los poros o vacuolas entre aglomerados disminuyen su número de coordinación. Dado que los poros pueden bloquear el proceso de engrosamiento de los granos, el tamaño de grano en las regiones

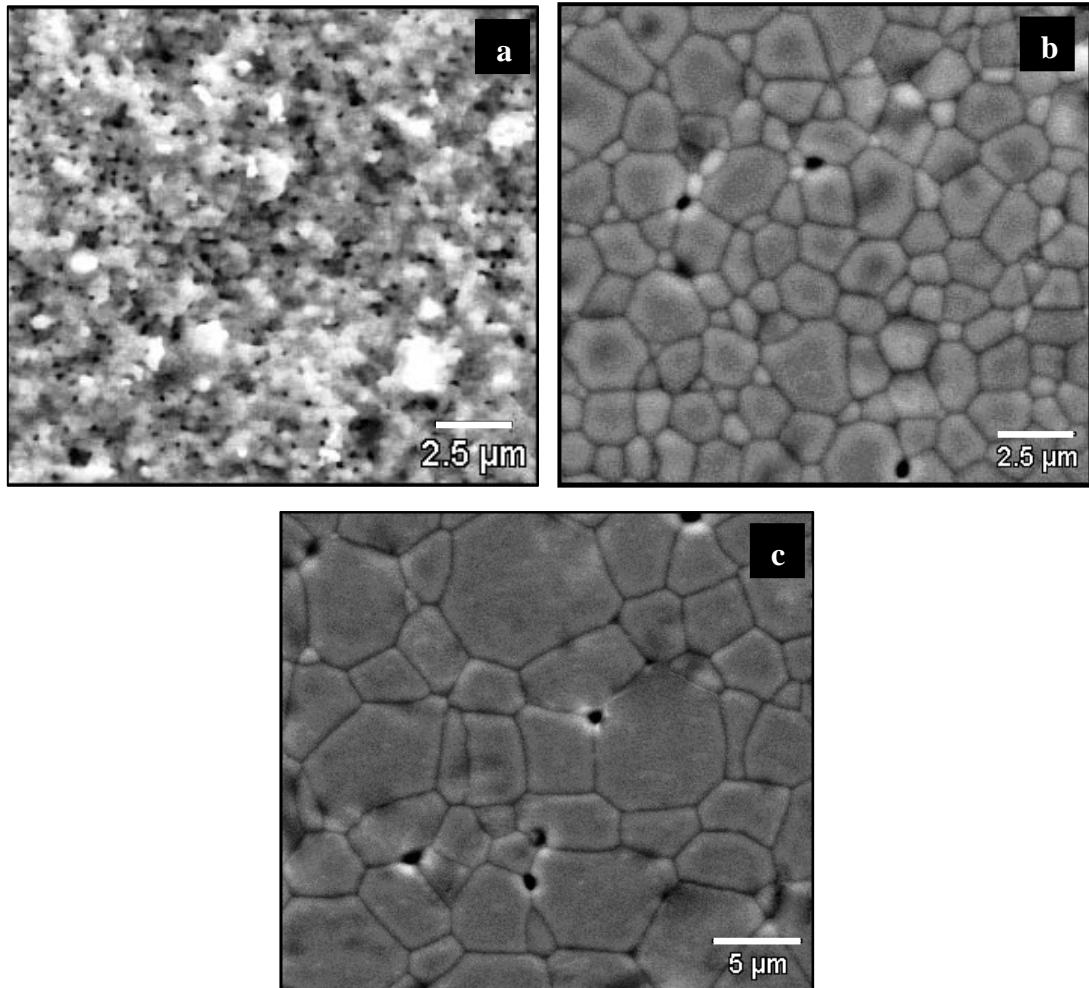
entre aglomerados será ligeramente inferior a la existente dentro de los aglomerados, es decir, hay una competición entre estos dos procesos. A medida que los poros con número de coordinación inferior al crítico son eliminados, el empaquetamiento de las partículas aumenta y el proceso de crecimiento de grano se ve favorecido. Cuando el tamaño de poro es el mismo en las regiones entre aglomerados y dentro de los aglomerados, el proceso de crecimiento de grano es uniforme y el tamaño de grano se homogeneiza, a pesar de las posibles diferencias microestructurales iniciales en los compactos en verde.



**Figura 4.2.31.** *Microestructuras de muestras CGO-H7 sinterizadas durante 4h, a) 1200°C (fractura), b) 1400°C y c) 1500°C (superficies pulidas).*



Esta afirmación es consistente con las predicciones teóricas realizadas por Thomson y col. [37] y Chen y Chen [38] válidas para cerámicas con crecimiento de grano de tipo isotrópico, como es nuestro caso en el que las cerámicas CGO poseen una estructura cúbica.



**Figura 4.2.32.** *Microestructuras de muestras CGO-EG6 sinterizadas durante 4h, a) 1200°C (fractura), b) 1400°C y c) 1500°C (superficies pulidas).*

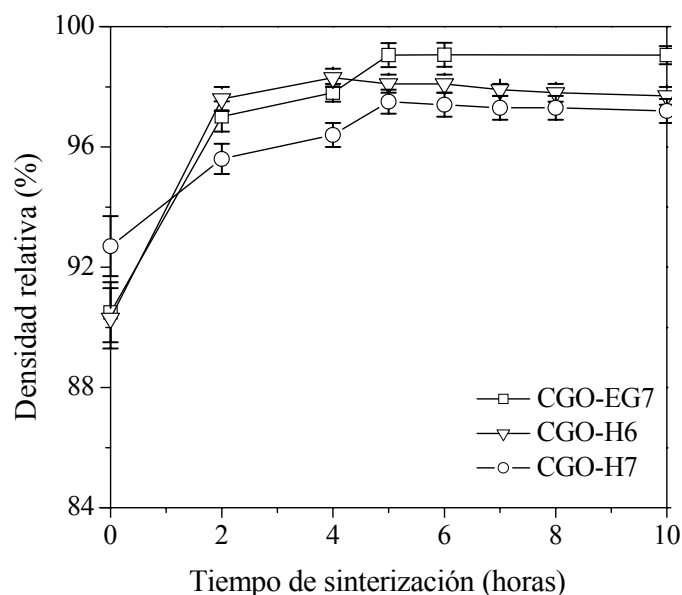


#### 4.2.5.2. Densificación isotérmica

En la figura 4.2.33 se representa la variación de la densidad relativa de las muestras en función del tiempo a la temperatura de máxima velocidad de contracción en cada caso, 1450°C en CGO-EG7 y 1430°C para CGO-H6 y CGO-H7.

A partir de esta gráfica se puede observar cómo con tan sólo con un palier de 2h es posible conseguir en las muestras CGO-EG7 y CGO-H6, densidades relativas del orden de 97 y 97.6 %, en cambio para alcanzar una densidad relativa semejante en las muestras CGO-H7 será necesario mantener las muestras a 1430°C durante 5h.

Además, se puede observar claramente cómo para tiempos largos de sinterización, superiores a 5 h, ocurre aparentemente una disminución de la densidad relativa de las muestras al generarse una nueva porosidad por la reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .



**Figura 4.2.33.** Densidad relativa de las muestras en función del tiempo a la temperatura de máxima velocidad de contracción en cada caso, 1450°C en CGO-EG7 y 1430°C para CGO-H6 y CGO-H7.

La figura 4.2.34 muestra las microestructuras de las diferentes muestras sinterizadas durante 2 y 5h en un rango de temperaturas de 1430-1450°C, es decir, en la etapa intermedia de sinterización como se determinó mediante análisis dilatométrico.

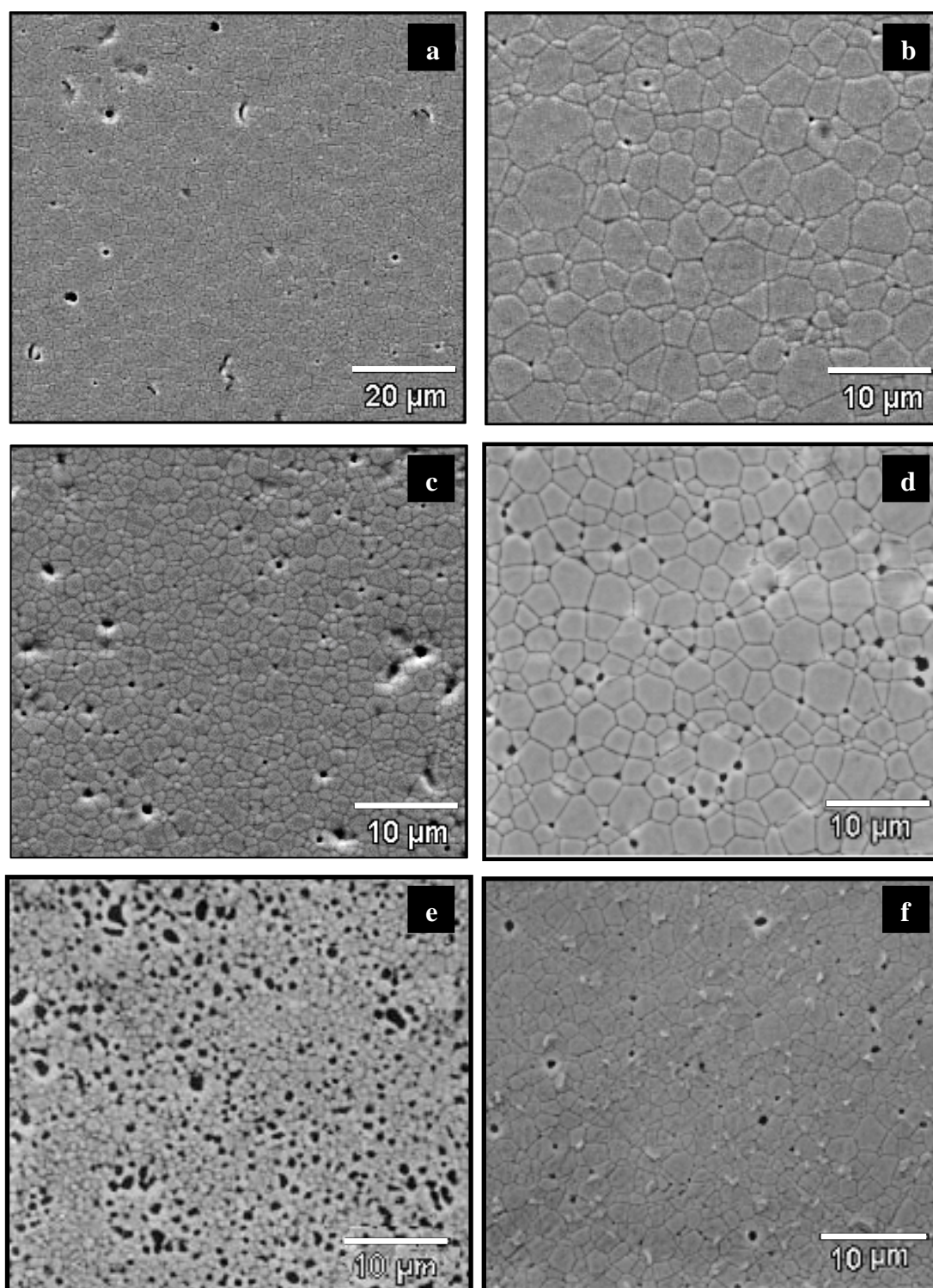
En las micrografías de las muestras CGO-H6 y H7 sinterizadas durante 2h (figura 4.2.34.c y e) los poros más pequeños han desaparecido y los grandes crecen, conduciendo a una situación en la cual coexisten minoritariamente poros de superficie convexa (porosidad entre aglomerados) con poros mayoritariamente de superficies cóncavas (porosidad dentro de aglomerados).

Un ciclo de 5h es suficiente para que la mayoría de los poros estén coordinados con unos pocos granos y adquieran una superficie cóncava, situación ideal para, en estas condiciones conseguir que la mayoría de dichos poros tengan un radio inferior al crítico y sean eliminados, de ahí que la disminución de porosidad en estas muestras sea evidente. No obstante, debe ser mencionado que aunque en estas circunstancias prácticamente todos los poros son termodinámicamente inestables, no son eliminados en su totalidad, es decir, hay un cierto impedimento cinético en eliminarlos.

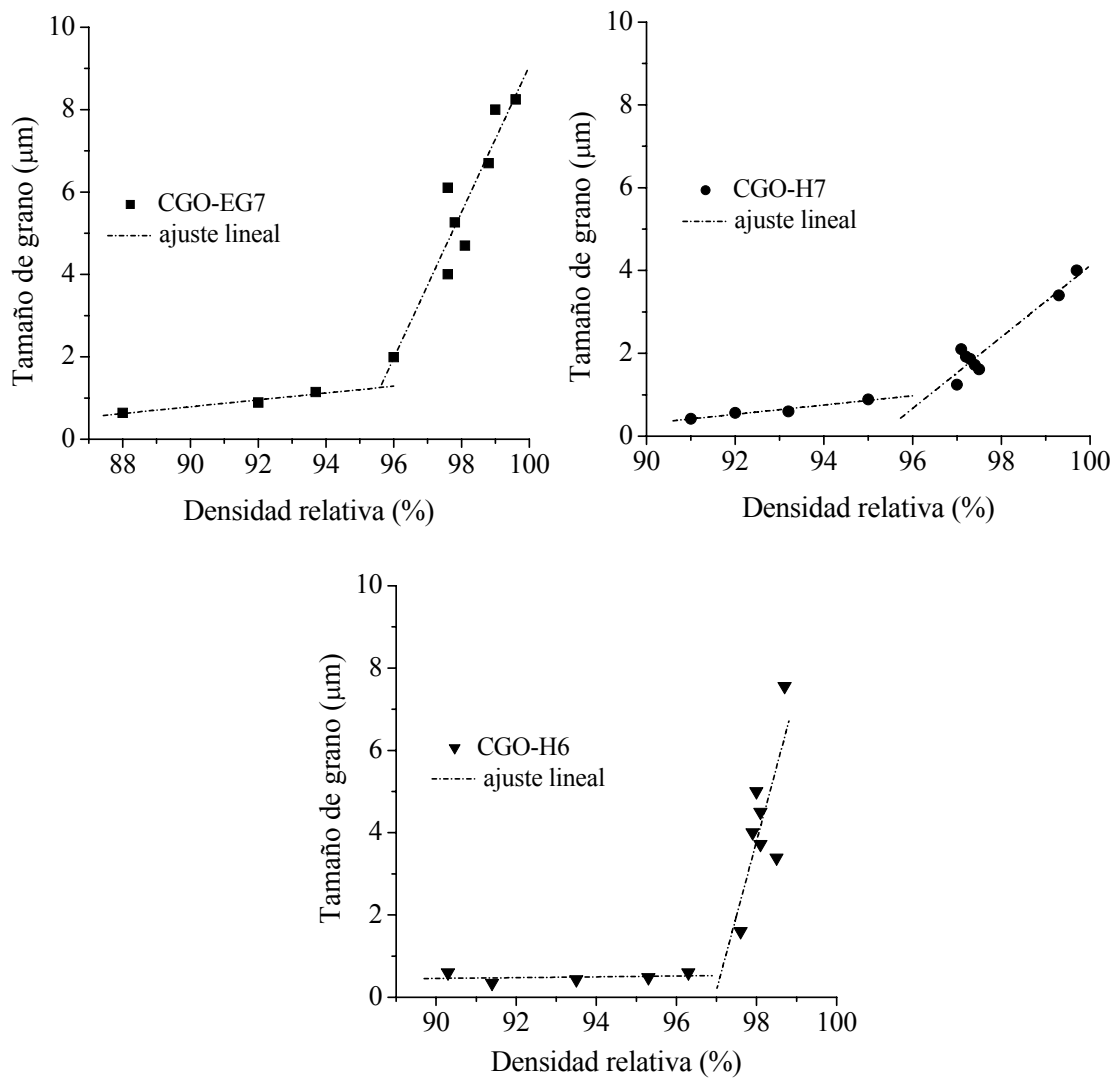
#### **4.2.5.3. Correlación densidad-tamaño de grano**

En la figura 4.2.35 se representa el crecimiento de grano durante la sinterización de las muestras en función de la densidad que alcanzan las mismas.

A temperaturas inferiores a 1400°C ( $\leq 96\%$  dens. rel.), ocurren dos procesos simultáneos, por una parte tiene lugar un fenómeno de densificación muy rápido y por otra un crecimiento de grano muy débil, manteniéndose el tamaño de grano en niveles submicrónicos. Sin embargo, a temperaturas superiores la velocidad de densificación es fuertemente reducida y tiene lugar un engrosamiento de los granos bastante significativo y el tamaño de grano aumenta considerablemente.



**Figura 4.2.34.** Microestructuras de las muestras CGO-EG7 (a y b) sinterizadas a 1450°C y de las muestras CGO-H6 (c y d) y CGO-H7 (e y f) sinterizadas a 1430°C durante 2 y 5h, respectivamente.



**Figura 4.2.35.** Evolución del crecimiento de grano en función de la densidad relativa de las muestras.

Parece ser que existe una relación lineal entre el tamaño de grano y la densidad para muestras con valores de densidad superiores a 96% dens. rel. Estos resultados confirman la suposición de que ambos procesos, eliminación de poros y crecimiento de grano, tienen lugar de forma simultánea y, que probablemente tengan lugar mediante el mismo mecanismo como sugirió Gupta [35] y Coble [39].

#### **4.2.6. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

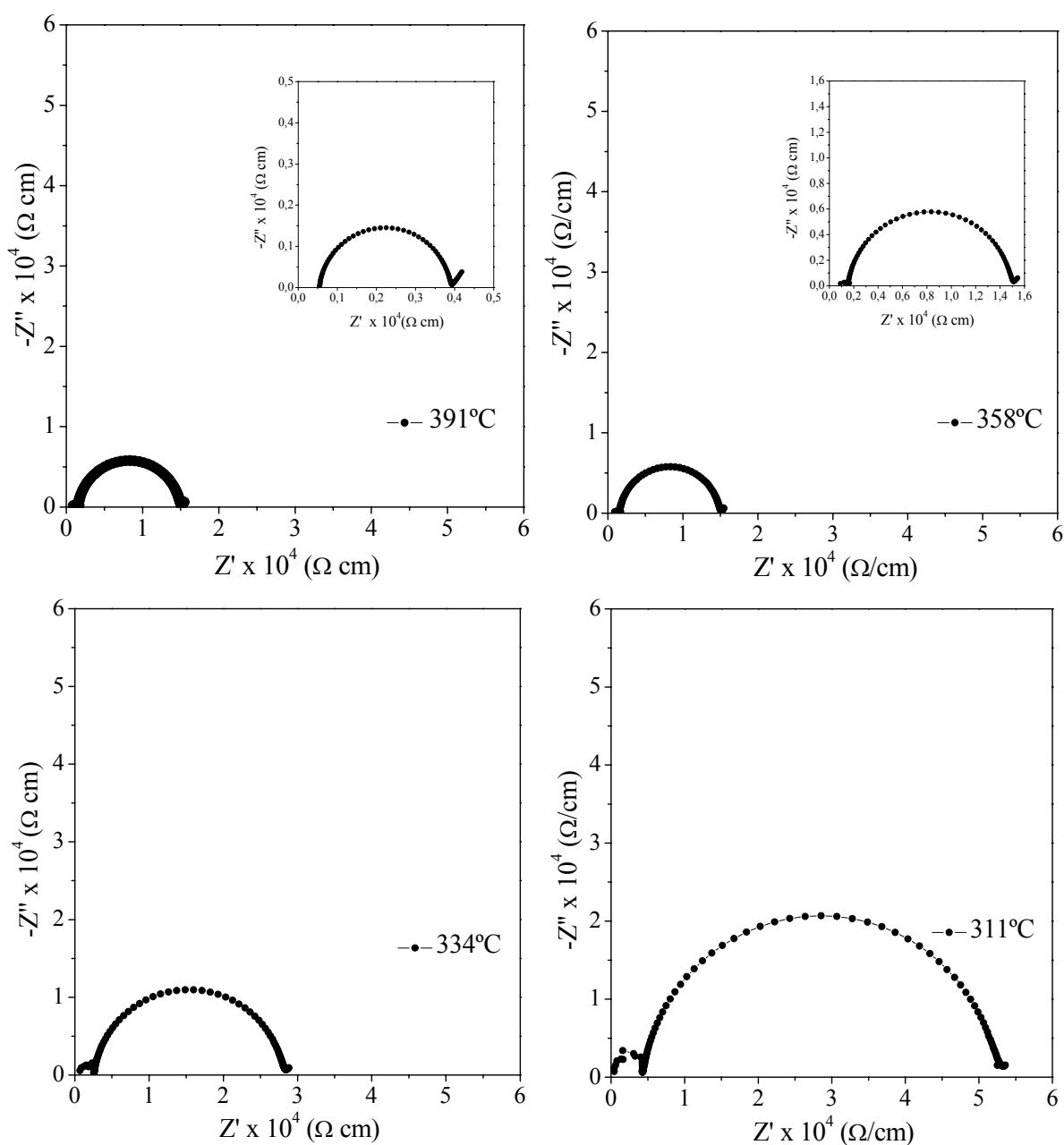
La determinación de las propiedades eléctricas de las muestras se llevaron a cabo sobre muestras sinterizadas a 1350 y 1400°C durante 4h, una temperatura de sinterización no demasiado alta pero suficiente para asegurar una alta densidad relativa (>92% dens. rel.) y que los poros existentes en las muestras sinterizadas sean cerrados y aislados.

La figura 4.2.36 muestra un espectro de resistividades en función de la temperatura de ensayo (391, 358, 333 y 311°C) para las muestras CGO-H6 sinterizadas a 1350°C en aire. En todas las muestras se observó un comportamiento similar, por tanto por claridad únicamente las correspondientes a un único material son ilustradas. Así, se observan dos arcos de resistividades bien diferenciados y pequeñas porciones de un tercero en las frecuencias más bajas. Los dos arcos a frecuencias más altas se pueden atribuir a la contribución del interior de grano (IG), y al borde de grano (BG) para el primer y segundo arco, respectivamente. La aparición de pequeñas porciones de un tercer arco a frecuencias más bajas sería debido a la polarización del electrodo.

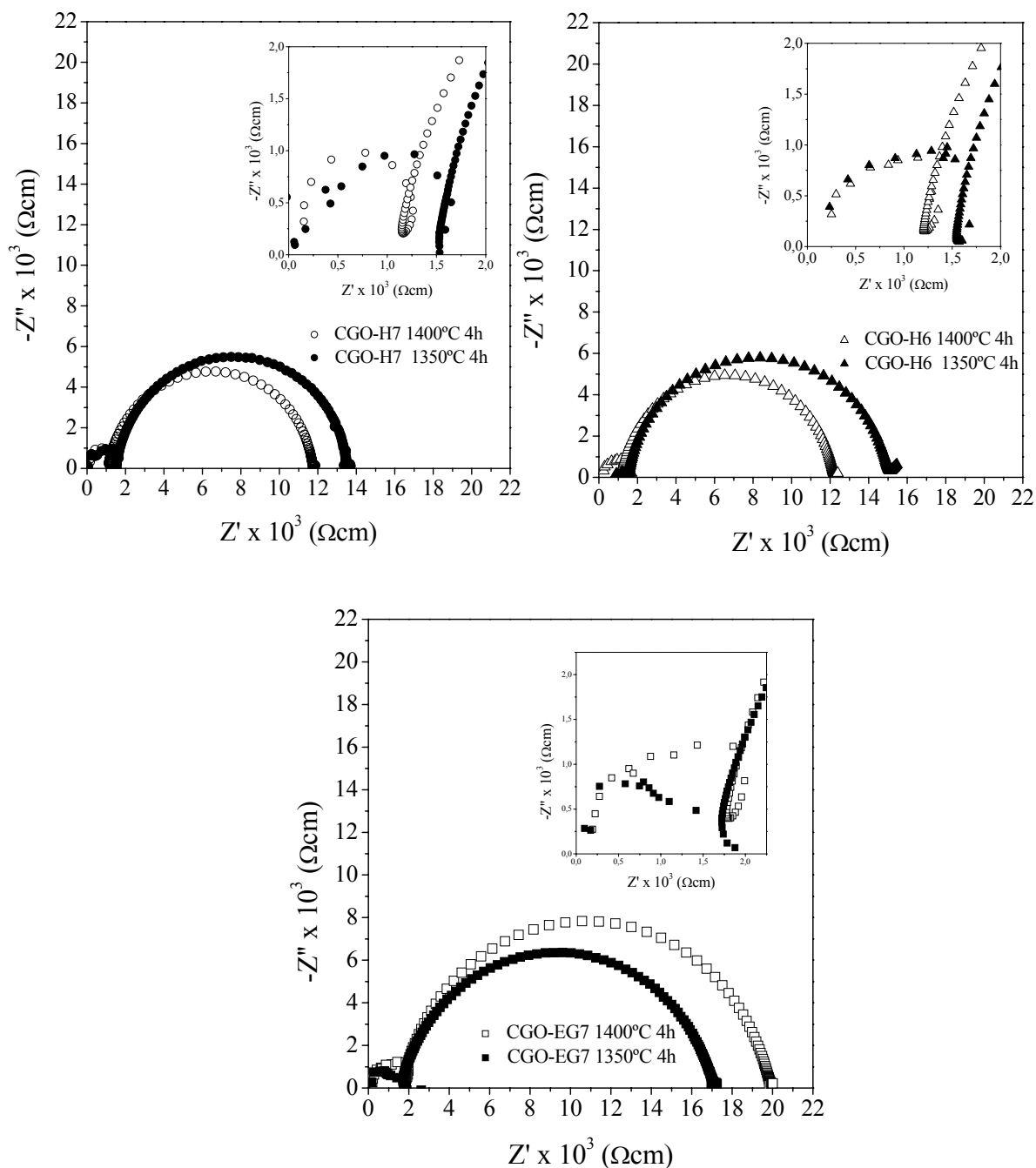
La asignación de cada uno de los arcos fue establecida previamente para la circonia estabilizada con itria [40]. Ajustando dichas curvas a los circuitos equivalentes correspondientes, se pueden calcular las conductividades correspondientes al interior de grano, borde de grano y total.

La figura 4.2.37 muestra el espectro de resistividades medido a 350°C, para las muestras CGO-EG7, CGO-H6 y CGO-H7 sinterizadas a 1350 y 1400°C en aire durante 4h. Estos espectros de impedancias revelan que en similares condiciones, las muestras CGO-EG7 poseen en general una resistividad más alta que las CGO-H6 o CGO-H7, tanto de borde de grano como de interior de grano, en las mismas condiciones de sinterización. Además, en estas muestras se observa que la resistividad correspondiente

al borde de grano aumenta conforme aumenta la temperatura de sinterización y así mismo ocurre con la resistividad correspondiente al interior de grano. En cambio, para las muestras obtenidas vía hidróxidos la resistividad total disminuye conforme aumenta la temperatura de sinterización, siendo claramente significativo dicho comportamiento en el caso de la resistividad correspondiente al borde de grano.



**Figura 4.2.36.** Espectros de resistividades en función de la temperatura de medida para las muestras CGO-H6 sinterizadas a 1350°C durante 4h en aire.



**Figura 4.2.37.** Espectros de resistividades medidas en aire a 350°C de distintas muestras sinterizadas a 1350 y 1400°C durante 4h.

Estos fenómenos pueden ser observados más claramente a partir de la representación en la tabla 4.2.3 de los valores relativos a conductividad de interior de grano, borde de grano y total a 350°C en función de la temperatura de sinterización para las diferentes muestras. Se puede observar, que las muestras CGO-EG7 son las que

poseen una menor conducción de borde de grano, es decir, poseen un borde de grano con mayor resistividad, y además es el único caso en que la resistencia eléctrica de borde de grano aumenta al aumentar la temperatura de sinterización. Este fenómeno también fue encontrado previamente en otras investigaciones basadas en materiales de circonia [41-43] y en ceria dopada [44] siendo así un fenómeno típico en materiales que contienen impurezas de sílice como será explicado posteriormente.

**Tabla 4.2.3.** Conductividad iónica de borde de grano ( $\sigma_{BG}$ ), interior de grano ( $\sigma_{IG}$ ) y total ( $\sigma_T$ ) medida a 350°C en aire, para las muestras sinterizadas a 1350 y 1400°C/4h.

Composiciones	T sint. (°C)	Tamaño grano ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{BG}$ (350°C) (S/m)	$\sigma_{IG}$ (350°C) (S/m)	$\sigma_T$ (350°C) (S/m)	$\sigma_T$ (600°C) (S/m)	$\sigma_T$ (700°C) (S/m)
CGO-EG7	1400	$1.8^{\pm 0.2}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$0.50 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-3}$	0.45	1.51
	1350	$0.9^{\pm 0.11}$	$6.5 \times 10^{-3}$	$0.56 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^{-3}$	0.47	1.55
CGO-H7	1400	$0.82^{\pm 0.09}$	$9.4 \times 10^{-3}$	$1.58 \times 10^{-1}$	$8.9 \times 10^{-3}$	1.03	3.65
	1350	$0.61^{\pm 0.07}$	$8.3 \times 10^{-3}$	$0.82 \times 10^{-1}$	$7.5 \times 10^{-3}$	0.77	2.61
CGO-H6	1400	$0.81^{\pm 0.1}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-1}$	$8.5 \times 10^{-3}$	0.93	3.52
	1350	$0.58^{\pm 0.06}$	$7.4 \times 10^{-3}$	$0.80 \times 10^{-1}$	$6.7 \times 10^{-3}$	0.66	2.48

Por otra parte, aunque las impedancias características de las muestras sintetizadas vía hidróxidos no presentan grandes diferencias entre ellas, sí que son significativamente diferentes respecto de las obtenidas en las muestras obtenidas por PCS-EG. En estos casos, la resistencia atribuible al borde de grano disminuye (es decir, la conducción de borde de grano aumenta) conforme aumenta la temperatura de sinterización. Además, la diferencia entre las resistividades de borde de grano de las muestras sinterizadas a 1350 y 1400°C para una similar temperatura de medida, es



bastante significativa. La principal razón de estas diferencias son la eliminación de porosidad interconectada y el crecimiento de grano. Es decir, al aumentar la temperatura de sinterización se elimina la porosidad interconectada, crece el tamaño de grano y en consecuencia disminuye la densidad de borde de grano, mejorando por tanto la conductividad de borde de grano.

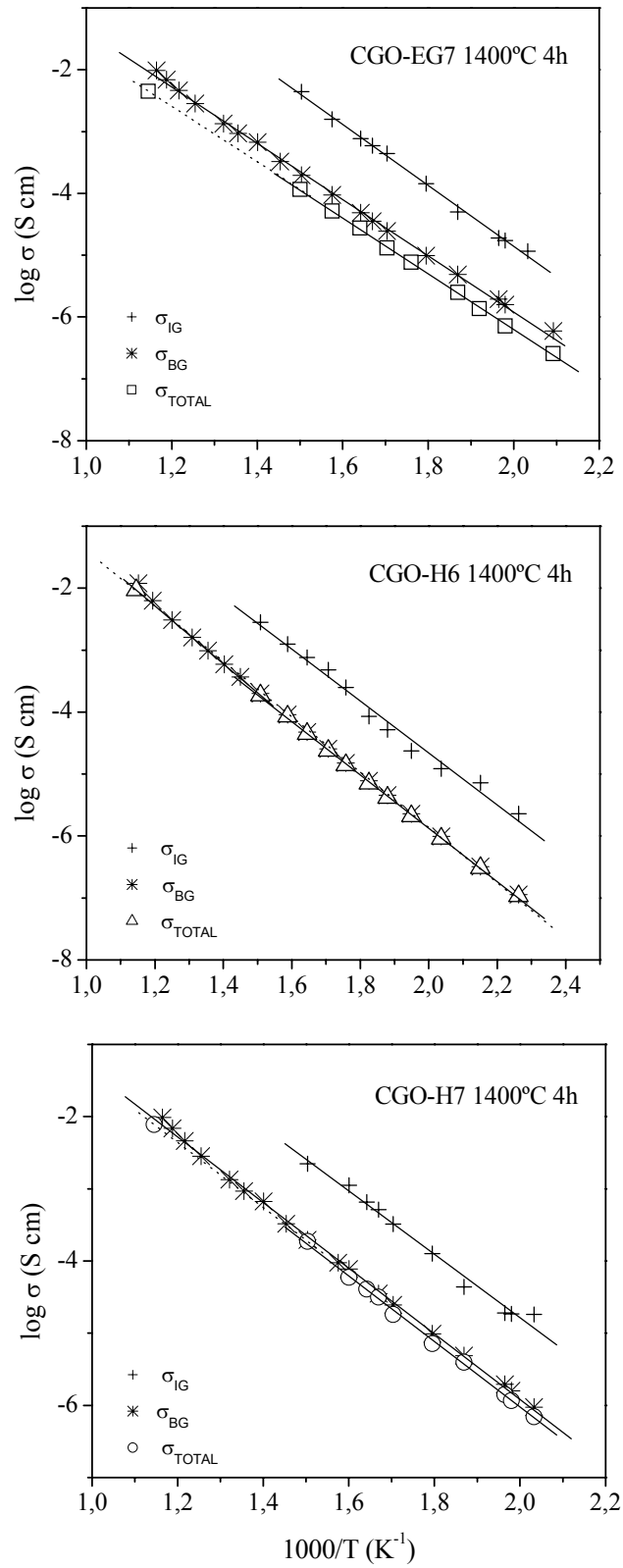
En dicha tabla se representa también la conductividad total medida a 600 y 700°C en aire. De nuevo, las muestras CGO-EG7 son las que poseen una conductividad total más baja si se comparan con el resto de muestras en las mismas condiciones. Análogamente a la conducción de borde de grano, la conductividad total de las muestras CGO-H6 y CGO-H7 sinterizadas a 1400°C, es la más alta.

Así mismo, se puede establecer la dependencia de la conductividad iónica ( $\sigma$ ) con la temperatura en los electrolitos sólidos mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (4.2.18)$$

donde  $\sigma_0$  es un término preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación para el ión móvil,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

La figura 4.2.38 muestra comparativamente las representaciones Arrhenius de la conductividad de interior de grano, borde de grano y total de las muestras sinterizadas a 1400°C durante 4h. Como era de esperar las muestras CGO-EG7 serán las que presenten una mayor energía de activación a la conducción de borde de grano y en consecuencia una menor conductividad total. En la tabla 4.2.4 se recogen los valores correspondientes a la energía de activación de interior de grano, borde de grano y total para cada una de las muestras sinterizadas a 1350 y 1450°C durante 4h.



**Figura 4.2.38.** Representación de Arrhenius de la conductividad iónica de interior de grano, borde de grano y total para las muestras y condiciones indicadas.

**Tabla 4.2.4.** *Energía de activación de borde de grano ( $E_{BG}$ ), interior de grano ( $E_{IG}$ ) y total ( $E_T$ ), para las muestras sinterizadas a 1350 y 1400°C durante 4h.*

Composición	Temperatura sinterización (°C)	$E_{BG}$ (eV)	$E_{IG}$ (eV)	$E_T$ (eV)
CGO-EG7	1400 (4h)	0.95	0.97	0.94
	1350 (4h)	0.97	0.82	0.95
CGO-H7	1400 (4h)	0.85	0.75	0.83
	1350 (4h)	0.95	0.78	0.93
CGO-H6	1400 (4h)	0.83	0.68	0.78
	1350 (4h)	0.87	0.69	0.864

#### 4.2.6.1. Discusión de los resultados

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo y de los observados en investigaciones previas se puede concluir que la conductividad total de un electrolito sólido a temperaturas intermedias está generalmente dominada por el comportamiento del borde de grano. Aoki y col. [40] llevaron a cabo diversas investigaciones exhaustivas sobre la conducción de cerámicas policristalinas puras de YSZ de una alta pureza y reportaron que la conductividad correspondiente al borde de grano era varios órdenes de magnitud inferior a la conductividad correspondiente al interior de grano.

Existen numerosas investigaciones que atribuyen el “comportamiento bloqueante” de los bordes de grano a la presencia de finas capas de sílice. La débil conducción en los bordes de grano emerge de la presencia de impurezas tipo  $\text{SiO}_2$ , como ha sido comprobado durante varias décadas sobre electrolitos basados en circonia [45, 46] y en cerámicas basadas en ceria [47, 48]. Gerhardt y col. [4] reportaron que a 388°C, la resistencia del borde de grano representaba el 96% y el 27% de la resistencia total en cerámicas  $\text{Ce}_{0.88}\text{Gd}_{0.12}\text{O}_{1.94}$  con un contenido en  $\text{SiO}_2$  de ~1000 y ~10 ppm, respectivamente.

Con el objeto de correlacionar las propiedades eléctricas medidas con las microestructuras de las muestras, es conveniente definir un modelo microestructural. En este sentido existen dos modelos posibles para explicar el comportamiento de los bordes de grano en los electrolitos sólidos, estos son, el *modelo de capa ladrillo* (“*brick layer model*”) propuesto por Van Dijk y Burggraaf [49] y el *modelo paralelo* (“*parallel model*”) propuesto por Schouler y col. [50]. El primero de ellos es aplicable a conducciones de borde de grano de muestras de una extrema pureza (generalmente con un contenido másico en  $\text{SiO}_2$  inferior a 50 ppm) o bien a muestras altamente impuras. Así, Van Dijk y Burggraaf asumen que los materiales constan de granos altamente conductores que se encuentran separados entre sí por bordes de grano relativamente delgados y uniformes. Estos bordes de grano constan a su vez de un borde de grano central y dos capas adyacentes de espacio-carga a ambos lados. En las soluciones sólidas basadas en ceria dopada con gadolinia, efectivamente se pueden segregar en los bordes de grano donde existen especies  $V_O''$  cargadas positivamente, especies  $Gd'_{Ce}$ , cargadas negativamente. Las capas espacio-carga así formadas impiden el movimiento de las vacantes de oxígeno a través de los bordes de grano. En los electrolitos sólidos de gran pureza, la conducción de borde de grano estaría así dominada por el efecto espacio-carga originado a partir de la segregación de componentes en los bordes de grano, mientras que en los electrolitos con un nivel de impurezas elevado, los bordes de grano que contienen silicio rodearían todos los granos, dominando así la conductividad del borde de grano.

En la mayoría de los materiales con un nivel de impurezas moderado, aunque en estos casos ya no existe una capa continua de sílice que rodee todos los bordes de grano, las impurezas de  $\text{SiO}_2$  son todavía un factor principal en las propiedades eléctricas de conductividad de borde de grano. Para estos casos, será aplicable el

modelo paralelo de Schouler, quien propone que los bordes de grano se encuentran parcialmente cubiertos por una fase segregada, cuya naturaleza es en la mayoría de los casos una capa de sílice muy resistiva. Es decir, durante la sinterización se formaría en los bordes de grano una capa muy fina amorfa rica en sílice, a través de la cual el movimiento de los iones oxígeno sería bloqueado, lo que conduciría a una disminución de la conductividad de borde de grano. En este modelo los iones pueden cruzar los bordes de grano sólo a través de los contactos grano-grano limpios.

En resumen, aunque ambos métodos están soportados por resultados experimentales, especialmente en los electrolitos que contienen silicio es más probable que la conducción en borde de grano venga regida por el *modelo paralelo*.

En nuestro caso, resultados preliminares mediante microscopía electrónica de barrido sobre muestras CGO-EG7 sinterizadas a 1500°C durante 2h, (condiciones idóneas para observar, si existe, fase amorfa rica en sílice en los bordes de grano y puntos triples) revelan la presencia de fases amorfas en los bordes de grano aunque éstas no llegan a ser continuas. Mientras que en el caso de las muestras obtenidas vía hidróxidos, los bordes de grano están aparentemente limpios de impurezas.

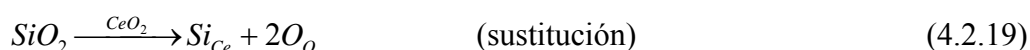
Según todo eso, se sugiere que el modelo de *capa ladrillo* sería el más apropiado en el caso de explicar los resultados obtenidos para las muestras CGO-H6 y CGO-H7, mientras que el *modelo paralelo* sería el más apropiado para describir nuestros resultados CGO-EG7.

La presencia de impurezas tipo  $\text{SiO}_2$  es inherente en los materiales precursores de partida. Además, la contaminación por  $\text{SiO}_2$  puede ser introducida también a partir de los hornos durante el tratamiento de sinterización, o incluso durante el procesamiento

en el caso de utilizar  $\text{HNO}_3$ , que en ciertas ocasiones puede atacar el recipiente en el que se realiza la síntesis. Esta sería la explicación de por qué, aparentemente, en los bordes de grano del resto de las muestras obtenidas vía hidróxidos no se observa la presencia de segundas fases, ya sean amorfas o cristalinas. Es decir, en cualquier rango de temperaturas o de tiempo todos los bordes de grano de todas las muestras observadas presentaban un contacto entre granos limpio.

Como se ha explicado anteriormente y como se observa en la figura 4.2.37, la resistividad del borde de grano de las muestras CGO-EG7 aumenta conforme incrementa la temperatura de sinterización, ahora sí este comportamiento podría ser explicado por el hecho de que conforme aumenta la temperatura de sinterización existe un aumento de fracción de fase rica en sílice que cubre los bordes de grano. Es decir, cuando la temperatura de sinterización aumenta, el tamaño de grano incrementa (figura 2.29) y la viscosidad y naturaleza de mojado de las fases en los bordes de grano experimentan cambios que promueven la propagación del contenido en sílice a lo largo de los bordes de grano.

Por otra parte, para estas mismas muestras, un aumento en la resistividad de interior de grano conforme aumenta la temperatura de sinterización sería probablemente debido a una disolución de  $\text{SiO}_2$  en los cristalitos CGO. Es decir, a altas temperaturas puede ocurrir que pequeñas cantidades de  $\text{SiO}_2$  entren en los cristalitos CGO y sustituyan al cerio en sus posiciones o se localicen en posiciones intersticiales [51]:



y



A pesar de que la disolución de SiO<sub>2</sub> actuando en sustitución en la red CGO no produce especies cargadas, como se describe en la *ecuación 4.2.19*, sí que produce una gran distorsión de la red que generalmente conduce a una baja movilidad de las vacantes de oxígeno, así como a una elevada entalpía de asociación de complejos de defectos. Resultados similares han sido reportados en el caso de cerámicas Ce<sub>0.85</sub>Gd<sub>0.15</sub>O<sub>2-δ</sub> dopadas con Zr [52] y en cerámicas YSZ dopadas con SiO<sub>2</sub> [41]. En relación a los radios iónicos de Si<sup>4+</sup> (0.40 Å) y Ce<sup>4+</sup> (0.97 Å), es más probable, sin embargo, que la disolución intersticial mediante el relleno de algunas vacantes sea más favorable. Esto resultaría en una disminución de las vacantes, y en consecuencia en una reducción de la conductividad de interior de grano.

En el caso de CGO-H6 y CGO-H7, la baja conductividad de borde de grano podría ser debida a una distribución no homogénea de gadolinia, que también bloquearía el movimiento de las vacantes de oxígeno.

#### **4.2.7. REFERENCIAS**

1. Inaba H. & Tagawa H., "Ceria-based solid electrolytes - Review", *Solid State Ionics*, **83** (1-2), 1996, 1-16.
2. Riess I., Braunshtein D. & Tannhauser D.S., "Density and Ionic-Conductivity of Sintered (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.82</sub>(GdO<sub>1.5</sub>)<sub>0.18</sub>", *Journal of the American Ceramic Society*, **64** (8), 1981, 479-485.
3. Dragoo A.L. & Domingues L.P., "Preparation of High-Density Ceria-Yttria Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **65** (5), 1982, 253-259.

4. Gerhardt R. & Nowick A.S., "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations .1. Electrical Measurements", *Journal of the American Ceramic Society*, **69** (9), 1986, 641-646.
5. Beekmans N.M. & Heyne L., "Correlation between Impedance, Microstructure and Composition of Calcia-Stabilized Zirconia", *Electrochimica Acta*, **21** (4), 1976, 303-310.
6. Bonanos N., Slotwinski R.K., Steele B.C.H. & Butler E.P., "High Ionic-Conductivity in Polycrystalline Tetragonal  $Y_2O_3$   $ZrO_2$ ", *Journal of Materials Science Letters*, **3** (3), 1984, 245-248.
7. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T. & Arai H., "Electrical-Properties of Ceria-Based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel-Cells", *Solid State Ionics*, **52** (1-3), 1992, 165-172.
8. Jung G., "Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria-doped ceria electrolyte", *Journal of solid state electrochemistry*, **6** (4), 2002, 225-230.
9. Perez-Coll D., "Conductivity of CGO and CSO ceramics obtained from freeze-dried precursors", *Electrochimica acta*, **48** (11), 2003, 1551-1557.
10. Zhang T., "Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents", *Solid state sciences*, **6** (6), 2004, 565-572.
11. Steele B.C.H., "Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C", *Solid State Ionics*, **129** (1-4), 2000, 95-110.
12. Shannon R.D., "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, **32** (SEP1), 1976, 751-767.
13. Nakamoto K., "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", 4<sup>a</sup> ed, 1986, New York: Wiley Press., 231.
14. Pechini M., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. 1967, No.3330697: U.S.
15. Anderson H.U., Pennell M.J. & Guha J.P., "Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders", en *Advances in Ceramics: Ceramic Powder Science*, Editores: Messing G.L., Mazdiasni K.S., McCauley J.V. & Haber R.A., 1987, American Ceramic Society: Westerville, OH, 91-98.



16. Chen C.C., Nasrallah M.M. & Anderson H.U., "Synthesis and Characterization of  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$  Thin Films from Polymeric Precursors", *Journal of the electrochemical society*, **140** (12), 1993, 3555-3560.
17. Wang S. & Maeda K., "Direct formation of crystalline gadolinium-doped ceria powder via polymerized precursor solution", *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (7), 2002, 1750-1752.
18. Kakihana M., Arima M., Yashima M., Yoshimura M., Mazaki H. & Yasuoka H., "Chemical design for functional multicomponent oxides by polymerized complex method", en *Advances Materials'93, I/A: Ceramic Powders, Corrosion and Advanced Processing*. 1994, Elsevier Science: New York, 801-806.
19. Gulgun M.A., Nguyen M.H. & Kriven W.M., "Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (3), 1999, 556-560.
20. Uekawa N., Sukegawa T., Kakegawa K. & Sasaki Y., "Synthesis of lead nickel niobate-barium titanate system by oxidation of polyethylene glycol-cation complex", *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (2), 2002, 329-334.
21. Brown D.W., Floyd A.J. & Sainsbury M., "Organic Spectroscopy", 1988, New York: John Wiley & Sons, 30-49.
22. Klug H.P. & Alexander L.E., "X-Ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials", 2<sup>a</sup> ed, 1974, New York: John Wiley & Sons.
23. Chen P.L. & Chen I.W., "Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (6), 1993, 1577-1583.
24. Kirk N., "The effect of the calcination process on the crystallite shape of sol-gel cerium oxide used for glass polishing", *Journal of materials science*, **30** (8), 1995, 2171-2175.
25. Kamruddin M., Ajikumar P.K., Nithya R., Tyagi A.K. & Raj B., "Synthesis of nanocrystalline ceria by thermal decomposition and soft-chemistry methods", *Scripta Materialia*, **50** (4), 2004, 417-422.
26. Djuricic B. & Pickering S., "Nanostructured cerium oxide: Preparation and properties of weakly-agglomerated powders", *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (11), 1999, 1925-1934.

27. Zhao J.H. & Harmer M.P., "Effect of Pore Distribution on Microstructure Development .2. 1st-Generation and 2nd-Generation Pores", *Journal of the American Ceramic Society*, **71** (7), 1988, 530-539.
28. Lange F.F., "Sinterability of Agglomerated Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, **67** (2), 1984, 83-89.
29. Hahn H., Logas J. & Averbach R.S., "Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Journal of Materials Research*, **5** (3), 1990, pp. 609-614.
30. Kingery W.D. & Francois B., "The sintering of crystalline oxides: Interactions between grain boundaries and pores", en *Sintering and related phenomena*, Editores: Knezyński G.C., Hooton N. A. & Gibbon C.F., 1967, Gordon and Breach: New York, 23-34.
31. Veringa H.J., "Sintering Models and the Development of Instabilities", *Journal of Materials Science*, **26** (22), 1991, 5985-5995.
32. Veringa H.J., "Statistical Treatment of the Sintering Defect Model and Ceramic Morphology Development", *Journal of Materials Science*, **28** (10), 1993, 2757-2762.
33. SagelRansijn C.D., Winnubst A.J.A., Kerkwijk B., Burggraaf A.J. & Verweij H., "Production of defect-poor nanostructured ceramics of yttria-zirconia", *Journal of the European Ceramic Society*, **17** (6), 1997, 831-841.
34. Roosen A. & Bowen H.K., "Influence of Various Consolidation Techniques on the Green Microstructure and Sintering Behavior of Alumina Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, **71** (11), 1988, 970-977.
35. Gupta T.K., "Possible Correlation between Density and Grain-Size During Sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, **55** (5), 1972, 276.
36. Merkert P., Hahn H. & Rodel J., "Sintering behaviour of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Nanostructured Materials*, **12** (5-8), 1999, 701-704.
37. Thomson C.V., Frost H.J. & Spaepen I., "The relative rates of secondary and normal grain growth", *Acta Materialia*, **35** (4), 1987, 887-890.
38. Chen P.L. & Cheng I.W., "Sintering of fine oxide powders: I, Microstructural evolution", *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (12), 1996, 3129-3141.
39. Coble R.L., "Sintering Crystalline Solids .2. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts", *Journal of Applied Physics*, **32** (5), 1961, 793-&.

40. Aoki M., Chiang Y.M., Kosacki I., Lee I.J.R., Tuller H. & Liu Y.P., "Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (5), 1996, 1169-1180.
41. Martin M.C. & Mecartney M.L., "Grain boundary ionic conductivity of yttrium stabilized zirconia as a function of silica content and grain size", *Solid State Ionics*, **161** (1-2), 2003, 67-79.
42. Mondal P., Klein A., Jaegermann W. & Hahn H., "Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia", *Solid State Ionics*, **118** (3-4), 1999, 331-339.
43. Xu G., Zhang Y.W., Liao C.S. & Yan C.H., "Grain size-dependent electrical conductivity in scandia-stabilized zirconia prepared by a mild urea-based hydrothermal method", *Solid State Ionics*, **166** (3-4), 2004, 391-396.
44. Christie G.M. & vanBerkel F.P.F., "Microstructure - Ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes", *Solid State Ionics*, **83** (1-2), 1996, 17-27.
45. Verkerk M.J., Middelhuis B.J. & Burggraaf A.J., "Effect of Grain-Boundaries on the Conductivity of High-Purity ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics", *Solid State Ionics*, **6** (2), 1982, 159-170.
46. Badwal S.P.S., "Grain-Boundary Resistivity in Zirconia-Based Materials - Effect of Sintering Temperatures and Impurities", *Solid State Ionics*, **76** (1-2), 1995, 67-80.
47. Tanaka J., Baumard J.F. & Abelard P., "Nonlinear Electrical-Properties of Grain-Boundaries in an Oxygen-Ion Conductor (CeO<sub>2</sub>.Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", *Journal of the American Ceramic Society*, **70** (9), 1987, 637-643.
48. Gerhardt R., Nowick A.S., Mochel M.E. & Dümmler I., "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations .2. Microstructure and Microanalysis", *Journal of the American Ceramic Society*, **69** (9), 1986, 647-651.
49. Vandijk T., "Grain-boundary effects on ionic-conductivity in ceramic Gd<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-(x/2)</sub> solid-solutions", *Physica status solidi. A, Applied research*, **63** (1), 1981, 229-240.
50. Schouler E., Giroud G. & Kleitz M., "Application of Complex Admittance Diagram of Bauerle in Electrochemistry of Solids .2. Study of Electrical Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia", *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, **70** (9), 1973, 1309-1316.

51. Zhang T.S., Ma J., Chan S.H., Hing P. & Kilner J.A., "Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents", *Solid State Sciences*, **6** (6), 2004, 565-572.
52. Zhang T., "Mechanical and electrical properties of  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$  ceramics ( $0 < x < 0.5$ )", *Journal of materials science letters*, **21** (15), 2002, 1167-1169.

### **4.3. ELECTROLITO $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ CON $\text{Bi}_2\text{O}_3$ COMO ADITIVO**

#### **4.3.1. INTRODUCCIÓN**

Este apartado está enfocado en disminuir la temperatura de sinterización de un polvo comercial  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  utilizando un aditivo con bajo punto de fusión como el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Así, se determinará la cantidad de aditivo mínima necesaria que permita obtener cerámicas muy densas a la temperatura más baja posible.

Aunque en la literatura existen numerosos trabajos que abordan el estudio de la solubilidad sólida de aditivos de sinterización en electrolitos sólidos, principalmente centrados en la disolución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en zircona [1], no es el caso de los electrolitos basados en ceria. Por esta razón recientemente han sido el objetivo de varios trabajos [2-4] como por ejemplo, el estudio de la influencia en la densificación y propiedades eléctricas de algunos aditivos como óxidos de hierro, cobalto, cobre y níquel sobre cerámicas basadas en ceria dopada y pura. No obstante, en ningún caso ha sido estudiado el efecto de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la mejora de la densificación y propiedades eléctricas de materiales basados en ceria.

#### **4.3.2. COMPOSICIONES PREPARADAS**

El estudio del efecto del óxido bismuto sobre las cerámicas basadas en ceria se ha realizado como norma general sobre muestras con una composición de 0.2 a 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . En casos puntuales también se realizaron estudios sobre muestras con un porcentaje superior en el aditivo. Todas estas composiciones así como el nombre al que haremos referencia en adelante se describen en la tabla 4.3.1. En concreto, y para diferenciar estos polvos cerámicos de los preparados por vía química en el subcapítulo

anterior, la ceria dopada con gadolinia comercial utilizada en adelante será nombrada como GDC. (Recordaremos que en el subcapítulo 4.2 se le denotó como CGO). No obstante, ambos polvos, GDC y CGO, son similares a efectos de estructura cristalina.

Una vez preparados los polvos y previamente a la sinterización, se ha realizado un estudio simultáneo termogravimétrico y de análisis térmico diferencial con el fin de obtener una temperatura de calcinación adecuada. De acuerdo a los resultados obtenidos se ha seleccionado como 700°C la temperatura a la cual es posible eliminar la totalidad de los posibles restos de materia orgánica presentes.

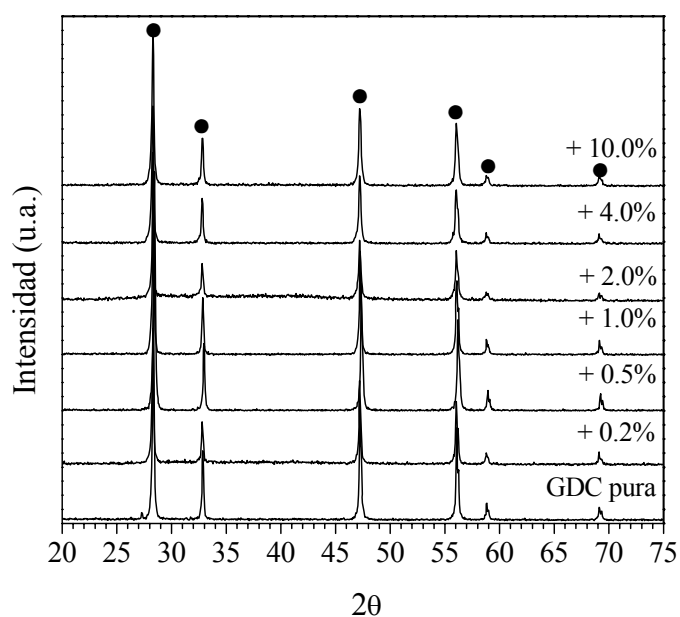
**Tabla 4.3.1.** Composiciones preparadas a partir de polvo comercial  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (Rhodia) y  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ .

Composición	% en peso $Bi_2O_3$	% átomos Bi	% en peso $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
GDC pura	0.0	0.00	0.0
+0.2 en peso $Bi_2O_3$	0.2	0.15	0.415
+0.5 en peso $Bi_2O_3$	0.5	0.37	1.034
+1.0 en peso $Bi_2O_3$	1.0	0.74	2.058
+1.5 en peso $Bi_2O_3$	1.5	1.11	3.070
+2.0 en peso $Bi_2O_3$	2.0	1.49	4.073
+4.0 en peso $Bi_2O_3$	4.0	3.00	7.975
+10.0 en peso $Bi_2O_3$	10.0	7.40	18.770
+50.0 en peso $Bi_2O_3$	50.0	37.00	67.532

### 4.3.3. EFECTO DEL $\text{Bi}_2\text{O}_3$ EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

Con el fin de estudiar la posible influencia del aditivo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la estructura cristalina de las muestras preparadas, se realizaron análisis de difracción de rayos X sobre muestras puras y con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0.2 a 10% en peso) tratadas térmicamente a 1200 y 1400°C durante 2h.

Como se muestra en la figura 4.3.1, los difractogramas de rayos-X de los polvos GDC con y sin aditivo presentan únicamente picos de difracción correspondientes a la fase fluorita, es decir, no se observa la presencia de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  libre. Esto puede indicar que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en estas temperaturas, se volatiliza o permanece en las muestras dentro de la matriz de la red cúbica  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . Formando, probablemente, una solución sólida ternaria. Estas predicciones están soportadas por trabajos previos como el de Hrovat y col. [5], quienes confirman que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es soluble en  $\text{CeO}_2$  formando una solución sólida cúbica de tipo fluorita  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-x/2}$ .



**Figura 4.3.1.** DRX de polvos GDC dopados y sin dopar tras tratamiento térmico a 1200°C durante 2h. (●) Estructura fluorita GDC.

Por otra parte, dichos difractogramas tampoco revelan la existencia de nuevos picos, a parte de los correspondientes a una estructura fluorita GDC, relacionados con fases secundarias, lo que puede indicar que no hay reacción entre el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y la GDC o que si la hay, las cantidades de fases secundarias formadas son demasiado pequeñas como para poder ser detectadas mediante difracción de rayos-X.

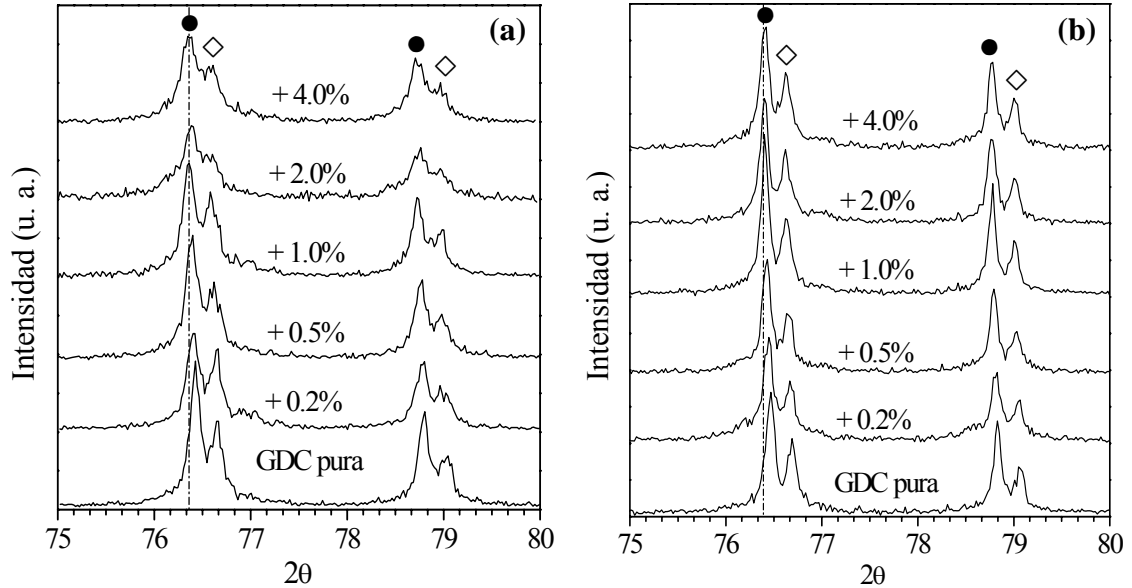
A pesar de que no ha sido encontrar en la literatura otros trabajos que estudien sistemas similares para comparar los resultados obtenidos, sí que los hay para el caso de un electrolito YSZ al que se le añade  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como ayudante de sinterización. En estos casos se reporta que existe reacción entre la YSZ y el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y que además es posible detectar una estructura YSZ deteriorada [6, 7].

Según los difractogramas de rayos-X para cada una de las muestras representados en la figura 4.3.1, éstos *a priori* son similares, es decir, aparentemente no se observa ningún cambio con un mayor o menor contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la muestra. Sin embargo, un aumento de la zona correspondiente a los ángulos más altos revela que en las muestras con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y en ambos tratamientos térmicos, los picos DRX correspondientes a la estructura fluorita se desplazan hacia ángulos menores (si se comparan con el difractograma de las muestras GDC sin dopar) al aumentar el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hasta un 1.0% en peso, cantidad a partir de la cual se mantiene constante, tal y como se observa en la figura 4.3.2.

Dicho desplazamiento hacia espaciados mayores (ángulos menores) coincide con un aumento lineal del parámetro de red con el incremento de la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hasta aproximadamente un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0.74% átomos de Bi). Esto se puede observar en la figura 4.3.3 donde se representan los parámetros de red de la celda calculados a partir de los picos de difracción a ángulos mayores en función del



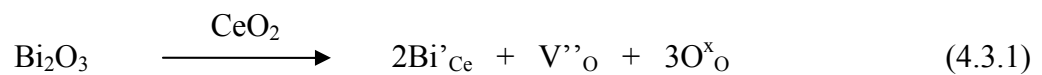
contenido en aditivo. Además se puede observar que dicho comportamiento es similar en un rango de temperaturas de 1200 a 1400°C.



**Figura 4.3.2.** Detalle de los picos de difracción correspondientes a ángulos superiores de polvos GDC dopados y sin dopar, (a) 1200°C/2h y (b) 1400°C/2h. (●) Fase fluorita GDC y (◇) patrón interno:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

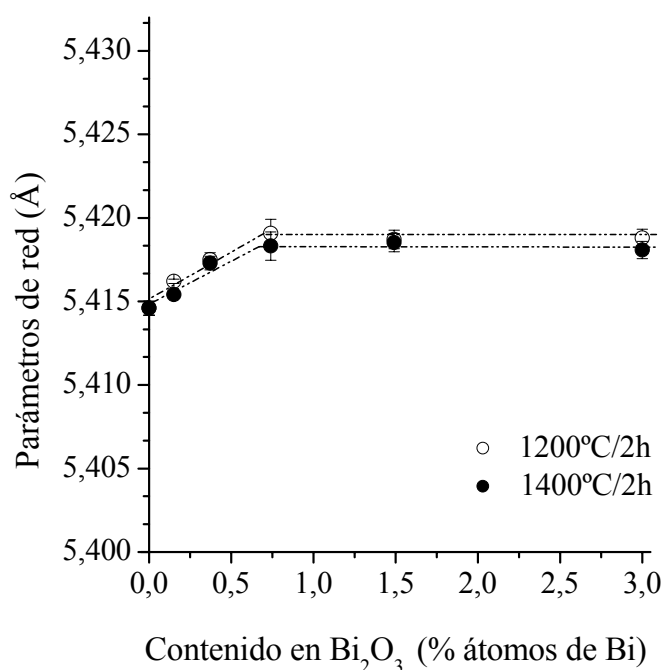
Tal incremento de los parámetros de red puede ser debido a la sustitución en la estructura de la red cúbica GDC de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  ( $r = 0.97 \text{ \AA}$ ) por iones más grandes  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r = 1.17 \text{ \AA}$ ) [8].

La reacción de sustitución puede ser descrita según la notación de Kröger-Vink a partir de la siguiente ecuación:



en donde por cada molécula de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entran 2 cationes  $\text{Bi}^{3+}$  en posiciones de  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{Bi}'_{\text{Ce}}$ ) y se crea una vacante de oxígeno ( $\text{V}''_{\text{O}}$ ). Al mismo tiempo que se generan vacantes se localizan los oxígenos correspondientes ( $\text{O}^{\text{x}}_{\text{O}}$ ) en posiciones intersticiales de la red.

Dichas vacantes aniónicas se crean por una compensación de carga al introducir en la red cationes dopantes de menor valencia y son éstas las que siendo móviles, permiten la difusión de los iones oxígeno a través de la estructura cristalina y en consecuencia producen conducción iónica. El hecho de que el radio iónico del catión  $\text{Bi}^{3+}$  sea muy superior comparado con el del catión al que sustituye ( $\text{Ce}^{4+}$ ), probablemente produce una fuerte distorsión en las inmediaciones de la red de forma que las vacantes de oxígeno son mucho más fácilmente movibles y en consecuencia la conductividad mejora notablemente [9].



**Figura 4.3.3.** Parámetros de red de los materiales GDC tratados a 1400°C durante 2h en función del contenido de % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Con un aumento adicional en la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , >1.0% en peso, los picos de difracción correspondientes a la fase fluorita no sufren ningún cambio aparente y en consecuencia el parámetro de red permanece constante, es decir, a partir de este punto no se cumple la ley de Vegard. Esto es debido a que a partir de esta concentración el

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  no se disuelve en la red GDC, es decir, la máxima cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que entra en la estructura cristalina de la ceria gadolinia y forma una solución sólida ternaria con ella es  $\sim 1.0\%$  en peso. El exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no observado por los análisis de difracción de rayos-X permanece probablemente en los bordes de grano o bien se evapora. Estos fenómenos serán discutidos posteriormente cuando se aborde la caracterización microestructural de las muestras en el apartado 4.3.7.

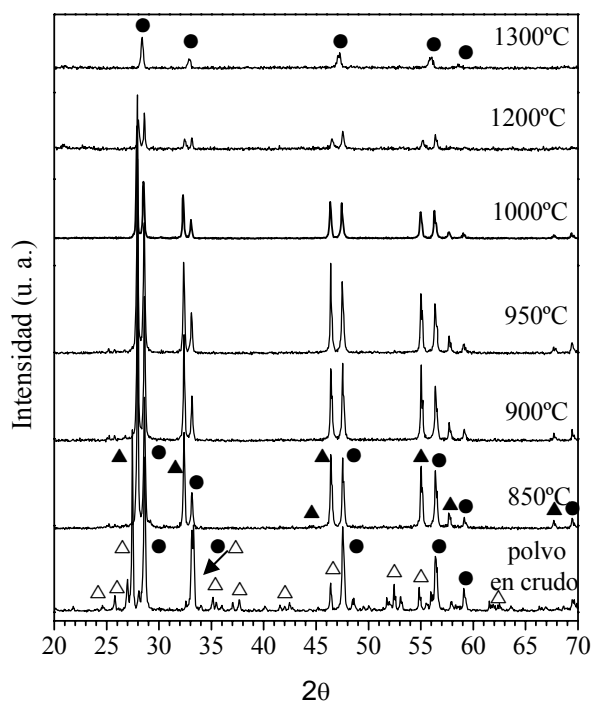
A partir de los resultados obtenidos se confirma que el óxido de bismuto es soluble en ceria-gadolinia y además se estima que la máxima cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que puede ser disuelta en una estructura cúbica GDC, es decir, la solubilidad límite de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en ceria dopada con gadolinia es  $\leq 0.8\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $0.7\%$  átomos de Bi) en un rango de temperaturas de 1200 a 1400°C. Este resultado contrasta con los obtenidos por Keizer y col. [6], quienes reportan que en una red YSZ es posible disolver hasta un  $2.0\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Sin embargo es coherente con el obtenido por Hrovat y col. [5] para un sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ .

En resumen, aunque los altos valores de parámetros de red encontrados para los sistemas GDC dopados con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  demuestran la existencia de bismuto disuelto en la red cúbica GDC, la cantidad máxima disuelta es pequeña. Este comportamiento no es habitual en la mayoría de los dopantes de tipo óxidos alcalinos o de tierras raras, en los cuales el rango de solubilidad en el  $\text{CeO}_2$  es muy grande [9]. La razón de una solubilidad límite no demasiado grande de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la red GDC, se debe a la gran diferencia existente entre los radios iónicos de los mismos, es decir, el hecho de que el radio iónico del  $\text{Bi}^{3+}$  sea muy superior al del  $\text{Ce}^{4+}$  limita la disolución del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en un sistema ceria dopada con gadolinia [6].

Para conocer mejor el efecto de las adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  su comportamiento de sinterización se han preparado polvos al 50% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GDC+50%) y se han tratado térmicamente entre 850 y 1300°C durante 2h. Los difractogramas de rayos-X junto a los valores de espaciado obtenidos se ilustran en la figura 4.3.4.

A partir de estos análisis de difracción y de las medidas de parámetros de red obtenidas se puede conocer más claramente cómo es la interacción, si la hay, entre el óxido de bismuto añadido y el electrolito GDC para el caso de muestras con concentraciones superiores a 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Temperatura	Espaciado (Å)	
	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	CGO
crudo	-----	3.12321
850°C	3.18875	3.11704
900°C	3.18818	3.11653
950°C	3.18776	3.11608
1000°C	3.19878	3.13065
1200°C	3.20101	3.12877
1300°C	-----	3.12641

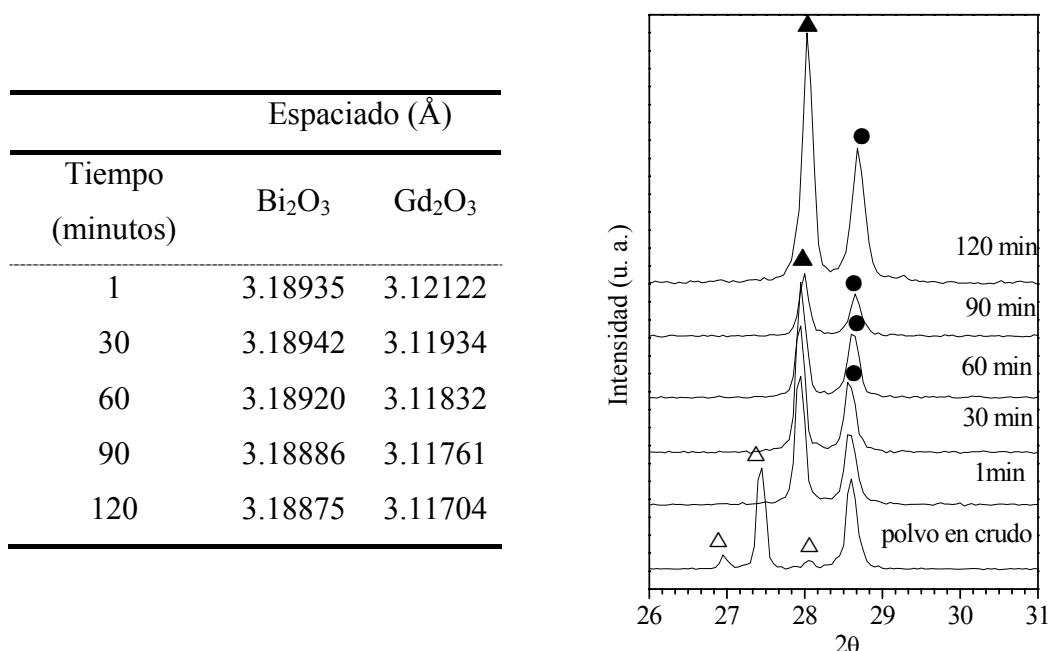


**Figura 4.3.4.** DRX de muestras GDC dopadas con 50% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tratadas a diferentes temperaturas durante 2h. (●) Fase fluorita GDC, (Δ) fase monoclinica  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y (▲) fase fluorita  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Según dichos análisis se observa que la estructura cristalina de las fases presentes a 850°C difiere considerablemente respecto de las existentes en el polvo de partida en crudo. Es decir, inicialmente el polvo de partida está compuesto de una

estructura fluorita GDC y de una estructura monoclinica  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (fase  $\alpha$ ), mientras que un aumento en la temperatura provoca un cambio estructural en la fase del óxido de bismuto. Por ello y para entender mejor los cambios estructurales que tienen lugar, se han realizado estudios de quenching sobre polvos de la misma composición a  $850^\circ\text{C}$  durante varios tiempos de tratamiento, entre 1 y 120 minutos. Los difractogramas de rayos-X junto a los valores de espaciado obtenidos se ilustran en la figura 4.3.5.

A partir de un estudio exhaustivo de los picos de difracción se puede predecir que a una temperatura inferior a  $850^\circ\text{C}$ , pequeñas cantidades de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reaccionan en primer lugar con una cierta cantidad de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para dar una solución sólida binaria cúbica  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , con estructura cúbica centrada en las caras tipo fluorita (fase- $\delta$  estabilizada). Además, es posible que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reaccione con una pequeña cantidad de  $\text{CeO}_2$ , aunque no es muy probable de acuerdo a los trabajos de Hrovat y col. [5] quienes afirman que aunque el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es soluble en  $\text{CeO}_2$  el  $\text{CeO}_2$  no lo es en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.3.5.** DRX de muestras GDC dopadas con 50% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tratadas térmicamente a  $850^\circ\text{C}$  durante varios tiempos. (●) Fase fluorita GDC, (Δ) fase monoclinica  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y (▲) fase fluorita  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

Esta cantidad de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  que reacciona con el aditivo procede de la red GDC original, es decir, se podría decir que el óxido de bismuto extrae gadolinia de la red GDC quedando a su vez dicha red con una concentración en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  menor que la inicial. En consecuencia, el parámetro de red de la nueva GDC formada es algo menor que el del material GDC de partida. Este fenómeno se puede observar claramente en la figura 4.3.5, de forma que conforme aumenta el tiempo de tratamiento los picos GDC se desplazan hacia espaciados menores (ángulos mayores) y en consecuencia disminuye el parámetro de red.

Por otra parte, se sabe que a  $730^\circ\text{C}$  ocurre la transición de fase de óxido de bismuto monoclinico a cúbico ( $\alpha \rightarrow \delta$ ) [10]. Es decir, se podría considerar que en los polvos tratados a  $850^\circ\text{C}$  los picos observados son característicos de una fase típica GDC similar a la de partida y de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  libre. Sin embargo, el hecho de que dicha fase- $\delta$  esté presente hasta al menos los  $1200^\circ\text{C}$ , indica que debe estar estabilizada con algún tipo de catión. De lo contrario, únicamente sería estable a temperaturas inferiores a los  $825^\circ\text{C}$  [11]. Además el hecho de que los picos de difracción correspondientes a la fase GDC se encuentren desplazados respecto de los valores iniciales, indica la presencia de cambios simultáneos en la red de la ceria gadolinia.

A temperaturas superiores a  $950\text{-}1000^\circ\text{C}$  dicha fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  no es estable y comienza a fundir, de forma que una parte del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (hasta el 0.8% en peso) entra en la red GDC formando una solución sólida ternaria  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , que conlleva el aumento del parámetro de red (incluso a valores superiores a los iniciales) como consecuencia de la incorporación de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  dentro de la matriz cúbica GDC. Simultáneamente, el exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puede actuar como una fase líquida favoreciendo

el proceso de sinterización o, por otra parte, puede lentamente evaporarse a través del proceso de sinterización.

Finalmente a temperaturas  $\geq 1200^{\circ}\text{C}$  la solución sólida ternaria no es estable y comienza su descomposición, dejando algo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  libre y en consecuencia se produce un desplazamiento de los picos hacia espaciados menores (ángulos mayores), es decir, existe una disminución paulatina del parámetro de red de la fase GDC conforme aumenta la temperatura. El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  libre se volatiliza lentamente a través del proceso de sinterización o bien, provoca un mecanismo de sinterización en fase líquida y en consecuencia favorece la densificación de las cerámicas a temperaturas más altas.

El resto del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  permanece en la solución sólida ternaria  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , al menos hasta  $1300\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ , como se explicará posteriormente.

#### 4.3.4. PROCESO DE SINTERIZACIÓN

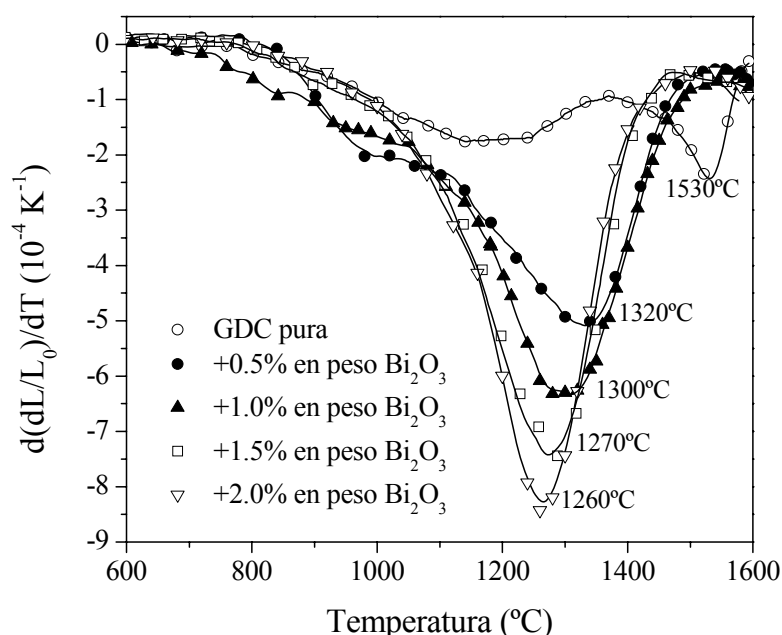
Para estudiar el comportamiento de sinterización de las muestras GDC con y sin aditivo, se realizaron ensayos no-isotérmicos de contracción lineal con la temperatura hasta  $1600^{\circ}\text{C}$  en aire.

En la figura 4.3.6 se observa la velocidad de contracción en función de la temperatura para muestras GDC con una cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 0.2 a 2.0% en peso. Además para comparar se incluye la curva correspondiente a la GDC pura.

En el caso de la GDC pura aparecen dos máximos de velocidad de contracción, el primero, algo más ancho, sobre  $1250^{\circ}\text{C}$  y el segundo a aproximadamente  $1530^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de contracción significativamente superior. Entre ellos tiene lugar un punto de inflexión en aproximadamente  $1400^{\circ}\text{C}$ , esto indica que el proceso de sinterización en las muestras GDC sin aditivo tiene lugar aparentemente en dos etapas.

Cuando el contenido de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es  $>0.5\%$  peso, solamente aparece un pico de sinterización muy pronunciado, mientras que en las muestras que contienen  $\leq 0.5\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dicho pico es más ancho, lo que indica una densificación más gradual, alcanzando el máximo de velocidad de densificación a una temperatura superior a los  $1320^\circ\text{C}$ . Para el caso de las muestras conteniendo  $>0.5\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  conforme aumenta la cantidad de aditivo el rango de temperaturas de sinterización se reduce y además la temperatura de la velocidad máxima de contracción disminuye. Así por ejemplo, para el caso de las muestras con un  $2.0\%$  en peso de aditivo, dicha temperatura se reduce hasta los  $1260^\circ\text{C}$ .

La mejora significativa en la densificación podría relacionarse con la formación de una fase líquida transitoria resultado de la fusión del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a una temperatura inferior o igual a los  $820^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.3.6.** Efecto de la temperatura de sinterización (velocidad de calentamiento  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sobre la velocidad de contracción.



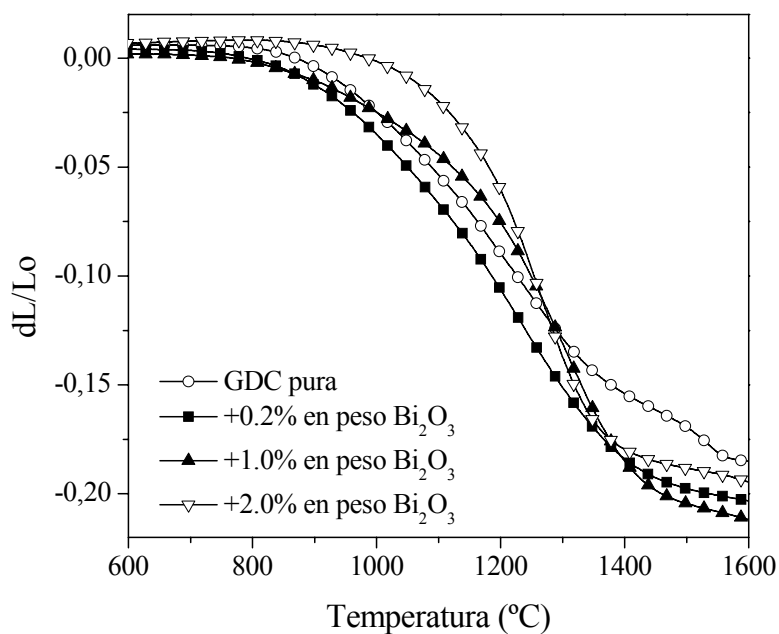
La observación de unas curvas con un rango de temperaturas estrecho, fenómeno característico de un mecanismo de sinterización asistido en fase líquida [12, 13] y que además dicho rango sea más estrecho conforme aumenta la cantidad de aditivo (especialmente en concentraciones de aditivo superiores a 1.0% en peso), confirma nuestras predicciones.

Estos hechos evidencian que pequeñas adicciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0.2 a 4.0% en peso) cambian completamente el mecanismo de sinterización, mejorando la velocidad de densificación y reduciendo drásticamente la temperatura de sinterización en 200°C con un 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y casi en 300°C para las muestras con 2.0% en peso.

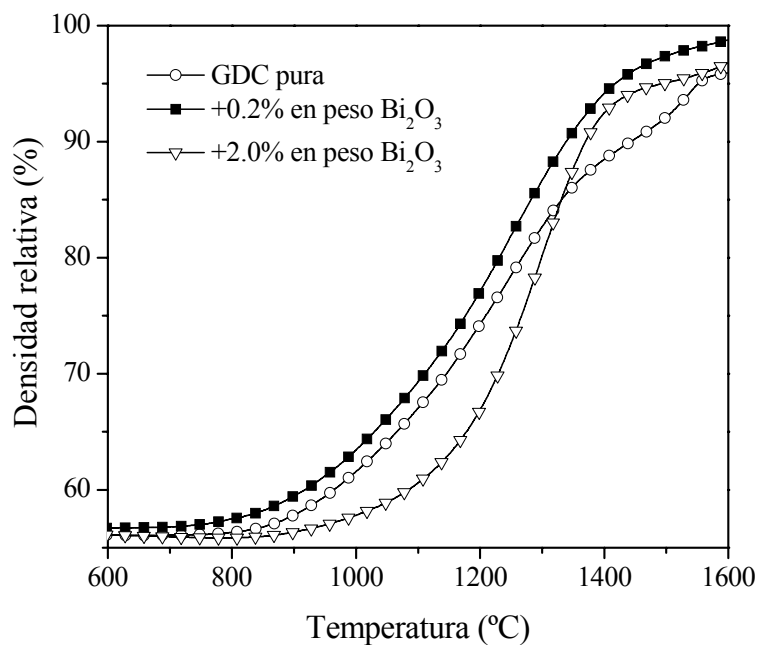
La mejora en la velocidad de densificación es muy notable en los casos en los que el contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es  $\geq 0.5$  % en peso, como por ejemplo cerámicas GDC con 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cuando la velocidad de contracción es cuatro veces más alta que la correspondiente a las muestras GDC sin aditivo.

En la figura 4.3.7 donde se representa la contracción lineal de las muestras GDC con y sin aditivo en función de la temperatura de sinterización, se puede observar cómo la muestra GDC pura alcanza una contracción lineal de ~18% a 1600°C, sin embargo no alcanza el punto final de contracción hasta temperaturas superiores. En cambio, la presencia de una cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tan pequeña como de 0.2% en peso permite alcanzar una contracción final a aproximadamente 1450°C con un valor del 20.5%.

Nuevamente es interesante destacar que con tan solo añadir una cantidad de aditivo tan pequeña como de 0.2% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se reduce en 200°C la temperatura de sinterización, es decir, la temperatura a la cual la densidad relativa de las muestras sinterizadas alcanza el 95% de la densidad teórica. Este fenómeno se puede observar con más claridad a partir de las curvas de densificación mostradas en la figura 4.3.8 y obtenidas a partir de la *ecuación 4.2.16*.



**Figura 4.3.7.** Efecto de la temperatura de sinterización (velocidad de calentamiento 2°C/min) sobre la contracción lineal.



**Figura 4.3.8.** Curvas de densificación teórica en función de la temperatura de sinterización para muestras GDC con y sin aditivo.

En todos los casos la densidad teórica utilizada es la de una red típica GDC puesto que las cantidades de aditivo son tan pequeñas que los posibles cambios que puede sufrir el valor de la densidad teórica es despreciable.

Cabe destacar que todas las muestras GDC estudiadas, con y sin aditivo, alcanzan al final del proceso de sinterización no isotérmico una densidad final relativa del 96 al 99%. Solamente contenidos en aditivo iguales o superiores al 4.0% en peso provocan una disminución en la densidad de las cerámicas, consecuencia directa de la formación de grandes vacuolas procedentes de la volatilización de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , tal y como será explicado posteriormente.

En la tabla 4.3.2 se resumen los valores de temperatura y velocidad máxima de contracción así como de contracción final y densidad final relativa alcanzada a 1600°C.

**Tabla 4.3.2.** *Características principales de muestras GDC con y sin aditivo sometidas a ensayos no isotérmicos en aire hasta 1600°C.*

Composición	Temp. máx. de contracción (°C)	Velocidad máx. de contracción (K <sup>-1</sup> )	Contracción final (%)	Densidad final relativa (%)
GDC pura	1250 y 1530	$2.0 \times 10^{-4}$	18.0	96.0
+0.2% en peso $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1370	$4.7 \times 10^{-4}$	20.5	99.0
+0.5% en peso $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1320	$5.0 \times 10^{-4}$	20.5	98.6
+1.0% en peso $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1300	$6.3 \times 10^{-4}$	21.0	98.4
+1.5% en peso $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1270	$7.4 \times 10^{-4}$	19.0	97.3
+2.0% en peso $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1260	$8.2 \times 10^{-4}$	19.5	96.5
+4.0% en peso $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1240	$10.2 \times 10^{-4}$	17.0	<90

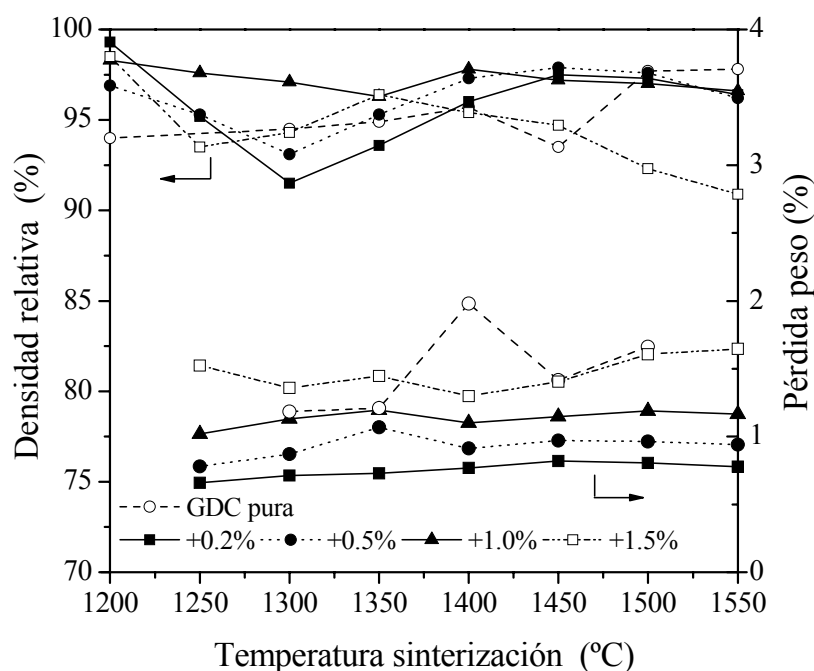
#### **4.3.5. COMPORTAMIENTO DE DENSIFICACIÓN**

El efecto del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en mejorar la densificación de las muestras GDC también se hizo patente en el estudio de la evolución de la densidad en función tanto de la temperatura como del tiempo.

##### **4.3.5.1. Estudio no isotérmico**

En la figura 4.3.9 se ilustra la evolución de la densidad relativa de las muestras con y sin óxido de bismuto sometidas a tratamiento térmico en aire entre 1200 y 1600°C durante 2h. Así, mientras las muestras puras alcanzan valores de densidad del 95% respecto de la teórica a temperaturas tan altas como de 1400-1500°C durante 2h, tan sólo una adición de 0.2% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mejora fuertemente la velocidad de densificación de las muestras GDC, alcanzando valores de densidad relativa tan elevados como del 99.3 % después de sinterización a 1200°C durante 2h y de 97.1 y 97.5% para el caso del 0.5 y 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a la misma temperatura, respectivamente.

En el caso de las muestras conteniendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  parece tener lugar un fenómeno de desdensificación a temperaturas superiores a 1200°C, es decir, la densidad disminuye ligeramente con el incremento de la temperatura hasta alcanzar un mínimo a 1300°C para las muestras con 0.2 y 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y a 1350 y 1250°C para las muestras con 1.0 y 1.5% de aditivo, respectivamente. Rango de temperaturas en el cual consideramos que la mayoría del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (aunque no todo) ha sido eliminado, es decir, la disminución en la densidad se debe probablemente a la volatilización de parte del óxido de bismuto. De nuevo, un aumento en la temperatura se traduce en un aumento en la densidad.



**Figura 4.3.9.** Efecto de la temperatura de sinterización durante 2h sobre la densidad relativa y la pérdida de peso de muestras GDC con y sin aditivo.

En esta figura también se representa la pérdida de peso en función de la temperatura de sinterización, así se observa claramente como el máximo de desdensificación coincide con el máximo en las curvas de pérdida de peso, es decir, en el rango de temperaturas de 1250 a 1350°C para las muestras GDC con bismuto.

En el caso de las muestras GDC puras, la densidad incrementa gradualmente con el aumento de temperatura hasta los 1400°C, temperatura por encima de la cual hay presente una disminución de la densidad entre los 1400 y 1450°C. Como en el caso de las muestras con bismuto, el mínimo en el valor de la densidad coincide con el rango de temperatura a la cual existe un máximo en la curva de pérdida de peso.

Este fenómeno de desdensificación se puede atribuir a la pérdida de peso resultado de la formación de oxígeno gas procedente de la reducción masiva de  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , de acuerdo con la siguiente ecuación:



La eliminación de este gas genera una nueva porosidad que provoca una disminución de la densidad. Dicha afirmación está apoyada por los resultados publicados sobre la sinterización a alta temperatura ( $> 1300^\circ\text{C}$ ) de polvos  $\text{CeO}_2$  nanoparticulados [14] y por los de Boutz y col. [15] y Theunissen y col. [16] quienes reportan que la reducción en la ceria de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  durante la sinterización en aire en una composición YCe-TZP ocurre entre  $1150$  y  $1400^\circ\text{C}$ . Además, se han encontrado resultados similares de Zhang y col. [17] para muestras GDC dopadas con Fe y sinterizadas a temperaturas superiores a los  $1300^\circ\text{C}$ . Sin embargo estos últimos atribuyen dicho fenómeno de desdensificación a un crecimiento de grano rápido sin eliminación de poros residuales. En nuestra opinión, dicho fenómeno también podría estar relacionado con alguna reacción redox de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la muestra GDC dopada con Fe como se reportó [18] para la sinterización de la perovskita  $\text{LaFeO}_3$ .

Finalmente, un aumento en la temperatura de sinterización superior a los  $1450^\circ\text{C}$ , provoca nuevamente un incremento, aunque lento, en la densidad de las muestras GDC sin aditivo, consecuencia del cierre de poros existentes en la matriz cerámica.

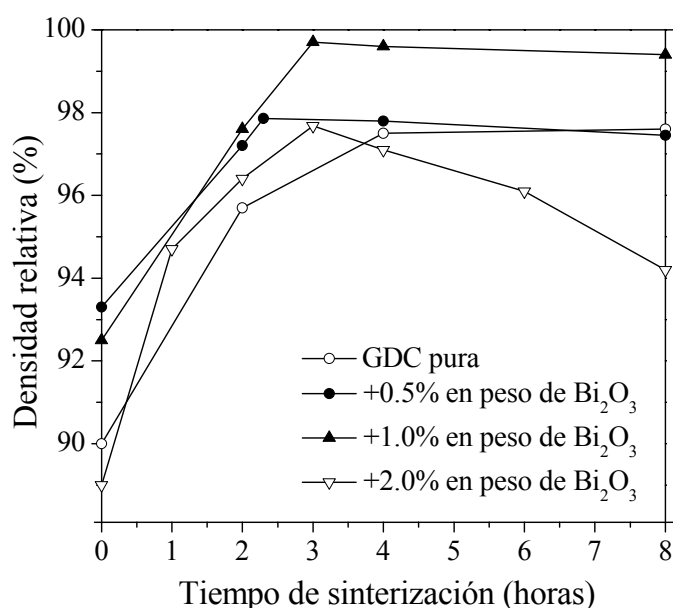
#### **4.3.5.2. Estudio isotérmico**

En la figura 4.3.10 se representa la variación de la densidad relativa de las muestras en función del tiempo para una temperatura fija de  $1400^\circ\text{C}$ .

La densidad de las muestras GDC puras aumenta gradualmente con el aumento del tiempo de sinterización, alcanzando una densidad relativa de 97.6% tras sinterización a 1400°C durante 8h.

Las muestras con bismuto alcanzan valores de densidad tan altos como de 97.9 y 99.7 %, para las muestras con 0.5 y 1.0% en peso de aditivo, respectivamente, y para tiempos de sinterización más cortos.

Por último, si dichas muestras se someten a tratamientos térmicos de sinterización durante tiempos más largos, superiores a 2-3h, se obtiene una ligera disminución de la densidad de las mismas.



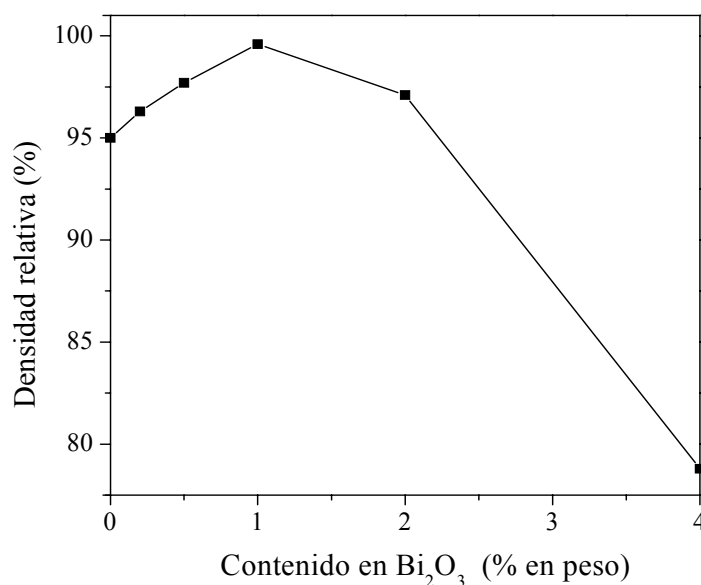
**Figura 4.3.10.** Efecto del tiempo de sinterización sobre la densidad relativa de muestras GDC con y sin aditivo sinterizadas a 1400°C.

#### 4.3.5.3. Discusión de los resultados

Estos resultados y los obtenidos en el estudio de la densificación no isotérmica indican que aunque la adición de pequeñas cantidades de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a electrolitos GDC

mejora fuertemente el comportamiento de sinterización de estos materiales, también pueden dificultar o disminuir su densificación cuando las temperaturas de sinterización son relativamente altas ( $\geq 1350$ - $1400^{\circ}\text{C}$ ) y/o cuando los tiempos de sinterización son demasiado largos. Este fenómeno es particularmente evidente cuando el contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es superior o igual al 2.0% en peso.

En la figura 4.3.11 se muestra la densidad de las muestras GDC sinterizadas a  $1400^{\circ}\text{C}$  durante 4h en función del contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y, como se observa la densidad de las muestras incrementa con el contenido en aditivo hasta un contenido del 1.0% en peso. Para mayores cantidades en óxido de bismuto la densidad de las muestras sinterizadas es rápidamente deteriorada, es decir, ocurre nuevamente un fenómeno de desdensificación [19] que puede ser debido en principio tanto a la volatilización del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como a la pérdida de oxígeno gas debido a la reducción de algo de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ , como se ha comentado anteriormente.



**Figura 4.3.11.** Efecto del contenido en aditivo sobre la densidad relativa de muestras GDC sinterizadas a  $1400^{\circ}\text{C}$  durante 4h.



#### 4.3.6. ETAPAS DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN

A partir de los resultados obtenidos en cuanto a análisis dilatométrico y estudios de densificación, se pueden explicar las diferentes etapas en que se divide el proceso de sinterización de las muestras con óxido de bismuto. Para ello varios factores han sido considerados, entre ellos que el proceso global de sinterización no isotérmico de las muestras dopadas GDC con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , depende tanto del contenido en aditivo como de la temperatura.

El proceso de sinterización se divide principalmente en tres regiones.

1. Una primera hasta  $1200^\circ\text{C}$  caracterizada por una densidad relativa de  $\sim 83\%$ , es decir, por una porosidad abierta e interconectada en la cual parecen tener lugar los principales fenómenos del proceso de densificación.

Para las concentraciones más bajas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0.2 y 0.5% en peso) y, si se considera que la sinterización en el caso de la muestra GDC pura está dominada por una difusión en estado sólido [17, 20] se puede asumir que en esta región se forma una cantidad de fase líquida insuficiente para mojar todos los bordes de grano y en consecuencia ocurre una transición entre difusión por volumen y de flujo viscoso. Es decir, dentro de este rango de concentraciones existe una contribución cooperativa de ambos mecanismos con un rápido reordenamiento de las partículas sólidas de GDC en la fase líquida formada, disminuyendo la fricción entre partículas y mejorando por tanto la velocidad de densificación, como muestra la figura 4.3.6. Un argumento similar fue reportado para el mecanismo de sinterización en el caso de  $\text{CeO}_2$  pura conteniendo una cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menor de 0.5% en peso [3].

Para concentraciones  $\geq 1.0\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  la velocidad de densificación se incrementa drásticamente, lo cual puede ser debido a la presencia de una cantidad

suficiente de fase líquida que puede mojar todos los bordes de grano. Esto permite afirmar que en dichas muestras el proceso de sinterización se rige por un mecanismo asistido en fase líquida [1, 13]

2. Una segunda región, superior a 1000-1200°C e inferior a 1350-1400°C caracterizada por una densidad relativa en torno al 95% y en consecuencia por porosidad cerrada. En dicha región la velocidad de densificación de las muestras con bismuto está controlada por la acción de una fase líquida transitoria rica en bismuto, por la liberación de oxígeno gas (procedente de la reducción de  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), y por la volatilización de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con el incremento de la temperatura. Dichas premisas están de acuerdo a las reportadas en la literatura [21], donde una temperatura próxima a 1100°C es considerada como razonable para el comienzo de la evaporación del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

En este intervalo de temperatura la porosidad es generada principalmente como consecuencia de la volatilización de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y la evolución de la densidad, como se muestra en la figura 4.3.9 está controlada por la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  evaporada.

Por comparación, la densidad de las muestras GDC sin dopar incrementa gradualmente con el aumento de la temperatura hasta los 1400°C, tal y como corresponde con un proceso de sinterización dominado por un mecanismo de difusión en estado sólido.

3. La tercera región, a temperaturas superiores a los 1400°C, está caracterizada por el cierre de poros y por lo tanto coincide con un mecanismo de reacción en estado sólido, coincidiendo con las afirmaciones de Kingery y col. [12].

Además en las muestras GDC puras ocurre un nuevo fenómeno de desdensificación, de tal forma que la densidad relativa disminuye rápidamente hacia valores inferiores al 93% a 1450°C. Esta temperatura coincide con el punto de inflexión

de la curva de velocidad de contracción de estas muestras (ver figura 4.3.6). Nuevamente la explicación de este fenómeno es atribuido a la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$ .

En el caso de las muestras GDC dopadas, parece ser que en la etapa final de sinterización existe una competición cinética entre la velocidad del cierre de los poros y la pérdida de peso debido a la volatilización de algo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  residual (todavía permaneciendo en las muestras) y la evolución de oxígeno gas. Estos aspectos cinéticos conducen a una ligera disminución de la densidad de sinterización, siendo especialmente más acusada en las muestras conteniendo un cantidad en aditivo superior al 1.0% en peso. Para el resto de las muestras con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , aunque su densidad disminuye ligeramente, dichos valores no son nunca inferiores al 97%.

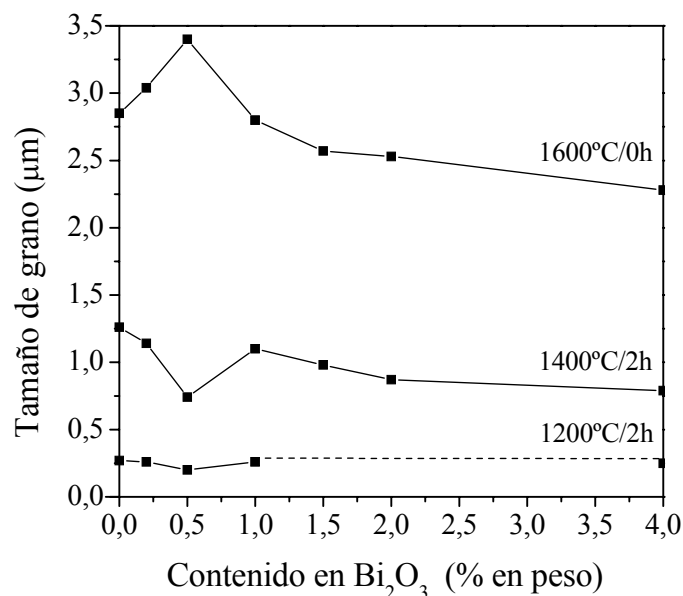
#### **4.3.7. DESARROLLO MICROESTRUCTURAL**

Otro factor importante a estudiar además de la evolución de la densidad es la influencia de pequeñas adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en el crecimiento de grano del electrolito GDC. Para ello se realizará un estudio de crecimiento de grano en función tanto del contenido de aditivo añadido como de la temperatura de sinterización para un concentración de óxido de bismuto prefijada.

##### **4.3.7.1. Evolución de crecimiento de grano en función del contenido en $\text{Bi}_2\text{O}_3$**

En la figura 4.3.12 se muestra la variación del tamaño promedio de grano de las muestras GDC en función del contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para unas condiciones de sinterización de 1200 y 1400°C, ambas durante 2h, así como en condiciones de sinterización no isotérmicas a 1600°C. Es decir, se observa la evolución de tamaño de grano en las tres

regiones del proceso de sinterización: primera etapa (1200°C), etapa intermedia (1400°C) y etapa final (1600°C).



**Figura 4.3.12.** *Tamaño de grano en función del contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de las muestras GDC a diferentes temperaturas de sinterización.*

#### Etapas final de sinterización

A 1600°C parece ser que pequeñas adiciones de óxido de bismuto favorecen sustancialmente la cinética de crecimiento de grano de las muestras GDC, mientras que mayores adiciones de aditivo no la promueven. Es decir, cuando el contenido  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 0.5\%$  en peso éste favorece el crecimiento de los granos GDC, mientras que mayores concentraciones de aditivo (hasta un 2.0% en peso) no afectan al crecimiento de grano de la cerámica GDC o bien lo retardan ligeramente. Con concentraciones de óxido de bismuto superiores, el efecto de éste en inhibir el tamaño de grano de las muestras GDC en esta última etapa es más pronunciado.

Estos comportamientos se observan con más claridad a partir de la figura 4.3.13, donde se muestran las micrografías MEB de las superficies pulidas y atacadas

térmicamente para las muestras GDC (a) sin aditivo y de (b) a (f) con una cantidad de 0.2 a 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sometidas a estas condiciones de sinterización.

Según esta figura se pueden distinguir tres comportamientos bien diferenciados.

Una primera región hasta el 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en la cual el tamaño promedio de grano incrementa ligeramente de 2.85  $\mu\text{m}$  para la muestra GDC sin aditivo (micrografía 4.3.13.a) hasta 3.40  $\mu\text{m}$  para la muestra conteniendo 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (figura 4.3.13.c).

Una segunda región para las muestras conteniendo entre el 1.0 y 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la que el tamaño promedio de grano disminuye con el incremento de aditivo hasta 2.85  $\mu\text{m}$ , micrografías 4.3.13.d-f.

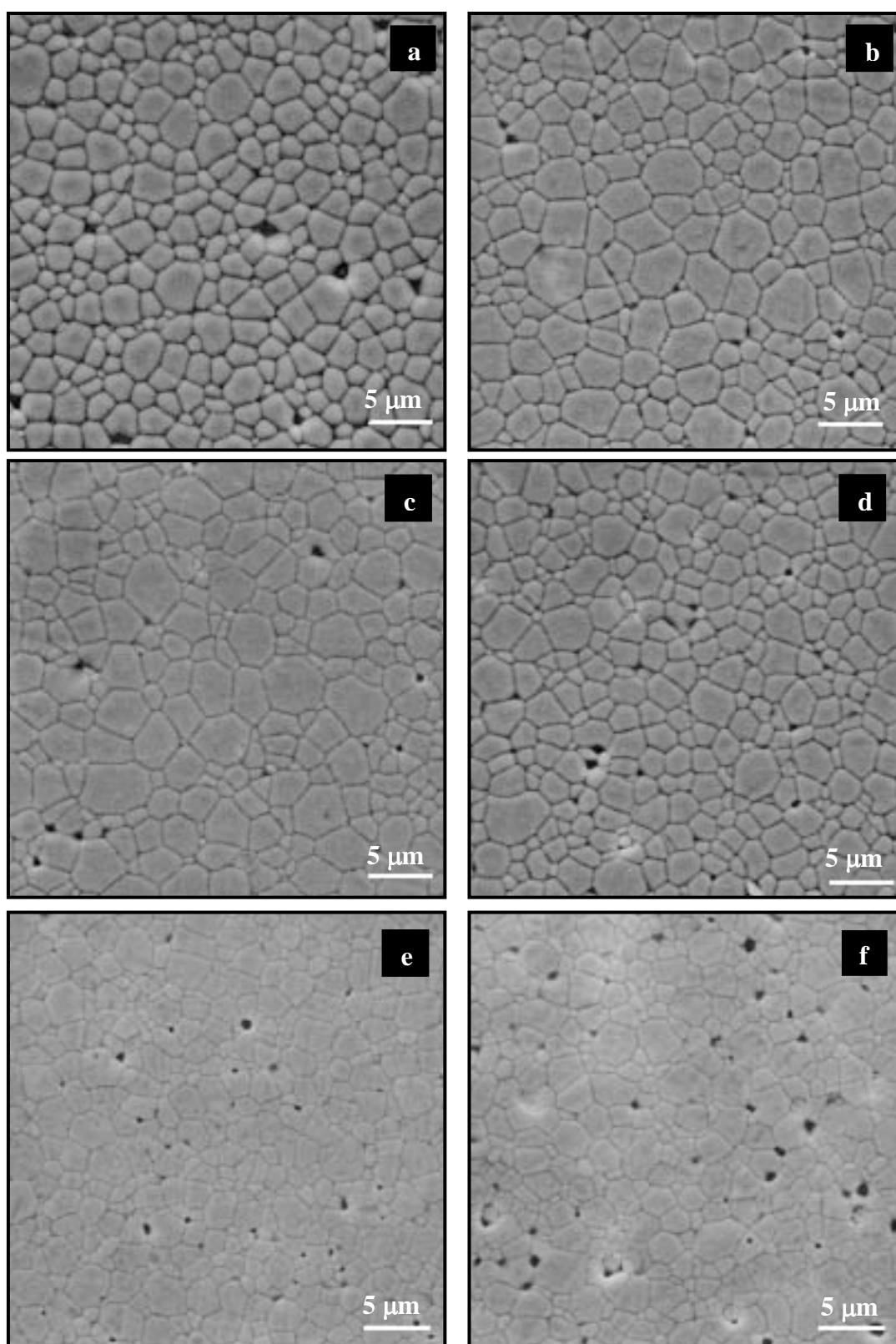
Finalmente una tercera región, no representada aquí, en la que para mayores cantidades de aditivo las muestras GDC sinterizadas muestran una microestructura bimodal. Dicha microestructura consiste en algunos granos relativamente grandes ( $\geq 3.5 \mu\text{m}$ ) acompañados de muchos otros más pequeños ( $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) localizados dentro de los granos más grandes o en sus bordes de grano.

#### Etapas intermedia de sinterización

Volviendo a la figura 4.3.12 se observa que las adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no parecen afectar significativamente en el tamaño de grano de las muestras GDC durante la etapa intermedia de sinterización, 1400°C, sino que más bien inhiben la cinética de crecimiento de grano y el tamaño de grano permanece casi constante o disminuye ligeramente.

#### Primera etapa de sinterización

Finalmente a temperaturas inferiores a los 1200°C el tamaño promedio de grano apenas depende de la presencia de aditivo.



**Figura 4.3.13.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras GDC sinterizadas a 1600°C sin tiempo de parada, (a) GDC pura, (b) +0.2%, (c) +0.5%, (d) +1.0%, (e) +1.5% y (f) +2.0% en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.3.7.2. Evolución de crecimiento de grano en función de la temperatura de sinterización

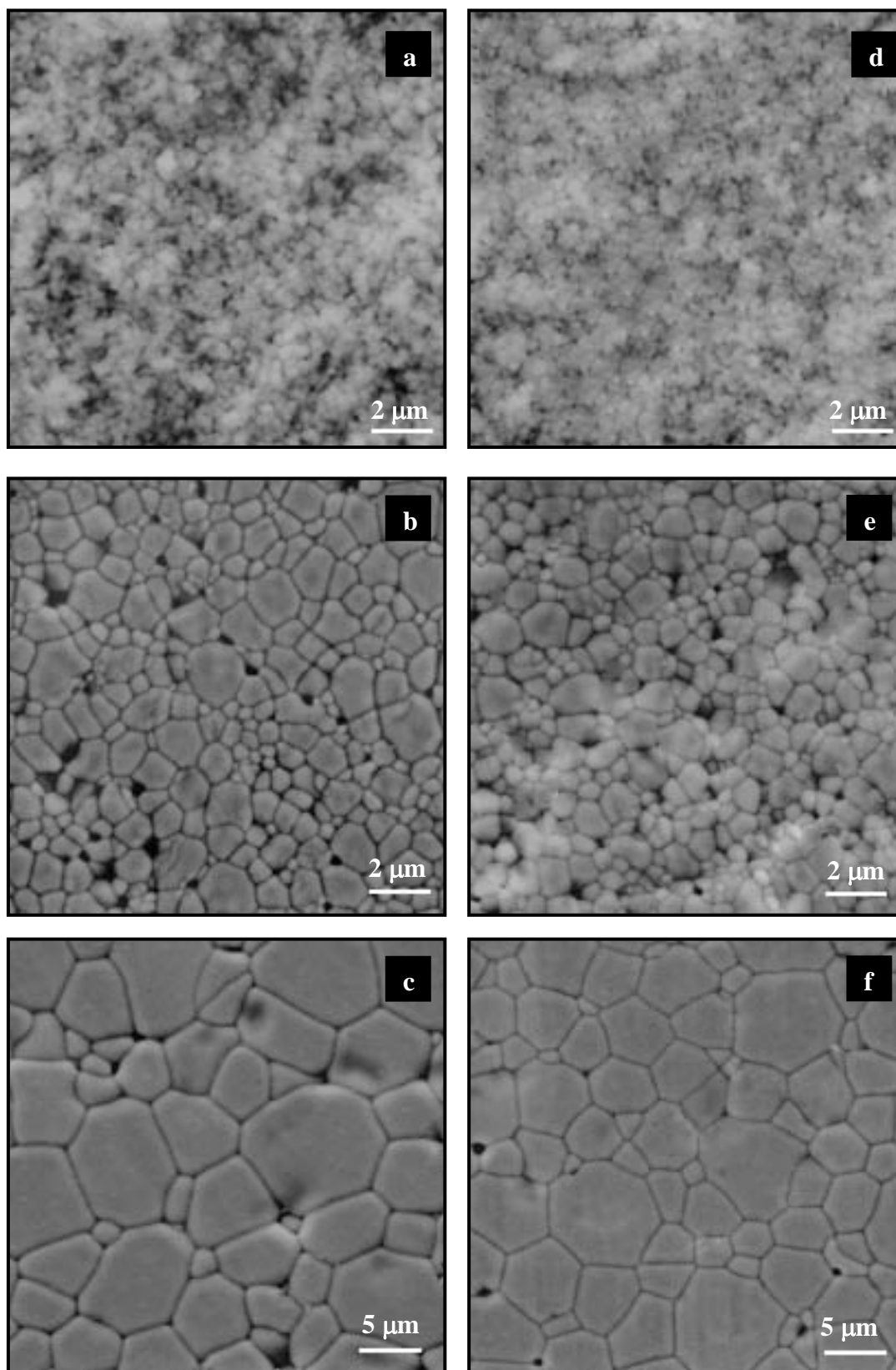
A partir de los resultados experimentales obtenidos en cuanto a densificación se ha puesto de manifiesto que los mejores resultados se obtienen en los materiales GDC conteniendo 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , por ello se ha realizado un estudio de la evolución del crecimiento de grano en función de la temperatura para las muestras conteniendo dicha cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

En la figura 4.3.14 se representan las micrografías MEB de las muestras GDC puras y conteniendo un 1.0% en peso de aditivo sinterizadas a 1200, 1400 y 1550°C durante 2h.

Las muestras GDC sin aditivo sinterizadas entre 1200 y 1400°C presentan gran cantidad de poros y solamente son bien sinterizadas a  $\geq 1550^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual dichas microestructuras con una distribución de tamaños de grano relativamente uniforme presentan todavía poros aunque estos son cerrados y pocos en número.

Por comparación, las micrografías de las muestras conteniendo un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presentan un tamaño promedio de grano ligeramente más pequeño respecto de las GDC sin aditivo. Dichos microestructuras revelan la alta densificación de las muestras GDC+1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , con la presencia tan apenas de unos pocos poros localizados en los bordes de grano.

Además se confirma nuevamente que al añadir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre polvos GDC para mejorar el proceso de sinterización de las cerámicas, dicho aditivo posee además un efecto inhibidor en el proceso de crecimiento de grano cuando se añade en una cantidad del 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en otras palabras, para estas concentraciones hace disminuir la movilidad de los bordes de grano.



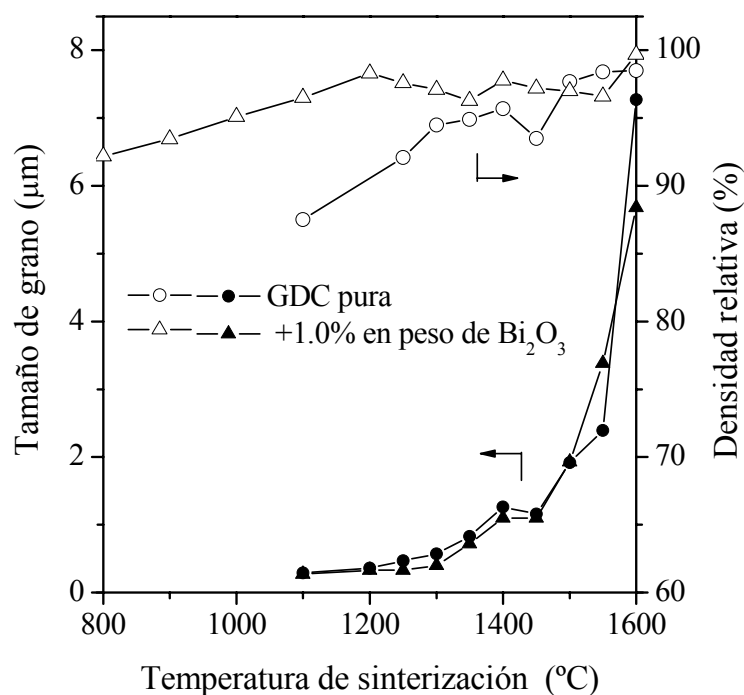
**Figura 4.3.14.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras GDC sinterizadas a 1200, 1450 y 1600°C durante 2h, (a,b,c) GDC puras y (d, e, f) +1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



En la figura 4.3.15 se representa la evolución del tamaño de grano de las muestras GDC con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sinterizadas entre 1100 y 1600°C durante 2h. Además par comparar se incluye la correspondiente a las muestras GDC puras en las mismas condiciones de sinterizacion.

Se observa que la adición de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no promueve el crecimiento de grano de las muestras GDC, sino que más bien lo retarda. El tamaño promedio de grano de las muestras con bismuto es siempre ligeramente inferior al de las muestras puras en todo el rango de temperaturas.

Esta gráfica revela nuevamente que al parecer existen tres regiones bien definidas de la evolución del crecimiento de grano con la temperatura. La primera de ellas a una temperatura inferior a los 1200°C en la cual no tiene lugar un crecimiento de grano, la segunda entre 1200 y 1400°C con un crecimiento de grano moderado y finalmente la tercera región a >1400°C en la que el grano crece rápidamente.



**Figura 4.3.15.** Variación del tamaño promedio de grano para las muestras GDC puras y con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en función de la temperatura de sinterización durante 2h.

#### **4.3.7.3. Discusión**

A partir de los resultados obtenidos en cuanto a evolución del tamaño de grano en función del contenido en bismuto a diferentes temperaturas y del estudio del crecimiento de grano en función de la temperatura de sinterización para una concentración de aditivo determinada, se puede resumir lo siguiente:

- A temperaturas inferiores a los 1200°C la presencia del aditivo no afecta apenas al tamaño de grano. Esto puede estar asociado a que dicha región corresponde con el primer estadio de sinterización y por otra parte, a que las propiedades de mojado de la fase líquida formada son muy pobres, es decir su viscosidad y tensión superficial son demasiado altas y por tanto impiden la difusión de algo de material y en consecuencia no permiten el crecimiento de grano. Según esto, nuestros comentarios estarían de acuerdo con las sugerencias realizadas por Carmeron y col. [22] y Nadaud y col. [23] quienes reportan que el tamaño de grano permanece sin cambios para valores de densidad relativa inferiores al 90%, es decir, cuando la porosidad cambia de ser abierta e interconectada a cerrada.

Se debe destacar que todos los comentarios realizados en esta primera región están basados en la suposición de que la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presente en la muestras GDC es cercana a la composición nominal, es decir, la pérdida de peso debido a la evaporación parcial de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , como muestra la figura 4.3.9 es muy pequeña o prácticamente nula [24].

- Una segunda región, asociada con el estadio intermedio de sinterización, entre 1200 y 1400°C y caracterizada por un crecimiento de grano lento pero con un tamaño homogéneo de grano. En este rango de temperaturas la viscosidad y la tensión superficial de la fase líquida formada es mucho menor que a 1200°C y por lo tanto, el

tamaño de grano aumenta con el aumento de la temperatura. Sin embargo, crece con lentitud debido a que la nueva porosidad generada, además de provocar un proceso de desdensificación en las muestras dopadas, impide la movilidad del borde de grano (efecto pinning) ralentizando el proceso de crecimiento de grano (el tamaño de grano nunca fue mayor de 1  $\mu\text{m}$ ). Tal afirmación no es aplicable para las muestras GDC sin dopar, en las cuales la densidad y el tamaño de grano incrementa lenta y gradualmente con el incremento de la temperatura hasta 1400°C. Sorprendentemente, este resultado es contradictorio al encontrado en un sistema homólogo como por ejemplo en el caso de electrolitos basados en circonia del tipo  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [25].

A pesar de ello las muestras GDC dopadas son suficientemente densas ( $\geq 95$  % teórica), y microestructural y mecánicamente son más duras que las muestras procesadas dentro de la primera región. Así pues, se puede considerar 1350°C como una temperatura competitiva para la preparación de estos materiales dopados GDC, sobre todo cuando se exige un proceso de cosinterización junto con el resto de los componentes que conforman una pila SOFC.

- A temperaturas superiores a los 1350-1400°C estaría la etapa final de sinterización donde, en ambos tipos de muestras, además de un aumento gradual de la densidad, hay presente un claro proceso de crecimiento de grano, siendo este mucho más rápido para las muestras GDC sin dopar.

#### 4.3.8. CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO

De acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a evolución de tamaño de grano se observa que pequeñas adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en las condiciones de sinterización más altas  $>1400^\circ\text{C}$ , poseen efectos distintos sobre el tamaño de grano de las muestras GDC.

Estas diferencias sugieren que probablemente los mecanismos que controlan la velocidad de crecimiento de grano son distintos en función del contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

La cinética de crecimiento de grano se analiza normalmente bajo condiciones isotérmicas a partir de las curvas de tamaño de grano en función del tiempo de sinterización según la ecuación de cinética de crecimiento de grano para cerámicas densas de Dutta y col. [26].

$$D^n - D_0^n = Kt \quad (4.3.3)$$

donde  $K = K_o \exp(-Q/RT)$  (4.3.4)

siendo  $D$  el tamaño promedio de grano a tiempo  $t$ ,  $D_o$  el tamaño de grano inicial,  $n$  el exponente de cinética de crecimiento de grano,  $K$  la constante de velocidad,  $K_o$  una constante pre-exponencial,  $Q$  la energía de activación aparente para el proceso de crecimiento de grano,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Cuando  $D_o \ll D_o^n$ , entonces el tamaño de grano inicial puede ser despreciado y la ecuación 4.3.3, teniendo en cuenta la ecuación 4.3.4 resulta en:

$$D^n = t \cdot K_o \cdot \exp(-Q/RT) \quad (4.3.5)$$

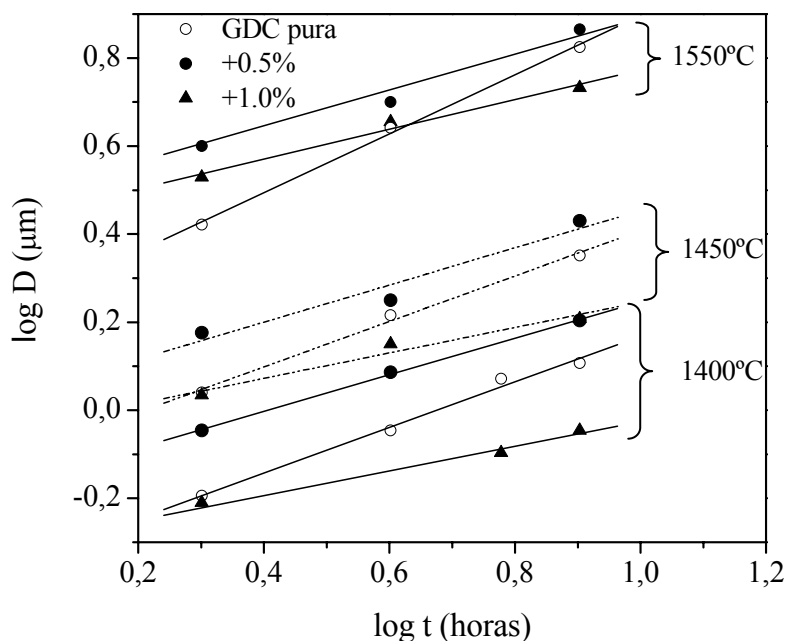
su forma logarítmica puede ser utilizada para determinar el valor de  $n$  a partir del inverso de las pendientes de las curvas  $\log D$  frente a  $\log t$ .

$$n \log D = (\log K_o - 0.434Q/RT) + \log t \quad (4.3.6)$$

Puesto que el cambio del comportamiento en la evolución del crecimiento de grano es más acusado en las muestras conteniendo 0.5 y 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se han seleccionado muestras con estos contenidos en aditivo, además de muestras GDC puras, para estudiar su cinética de crecimiento de grano.

La figura 4.3.16 muestra la curva  $\log D$  frente a  $\log t$  para las muestras GDC con y sin aditivo sinterizadas a 1400, 1450 y 1550°C durante 2, 4, 6 y 8h. A partir de esta gráfica se determina que el crecimiento de grano de las muestras GDC puras y con 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  siguen un perfil parabólico, es decir,  $n$  es aproximadamente 2, lo cual está de acuerdo con las investigaciones realizadas en sistemas ceria dopada con gadolinia o dopada con samaria reportadas por Zhang y col. [27], Chen y Chen [28] y Li y col. [29]. De la misma forma, el valor obtenido de  $n$  es superior a 2 ( $n=3$ ) en las muestras con un contenido mayor en bismuto. En este sentido y como se puede deducir a partir de la ecuación 4.3.3 un exponente elevado de crecimiento de grano implica una velocidad pequeña de crecimiento de grano.

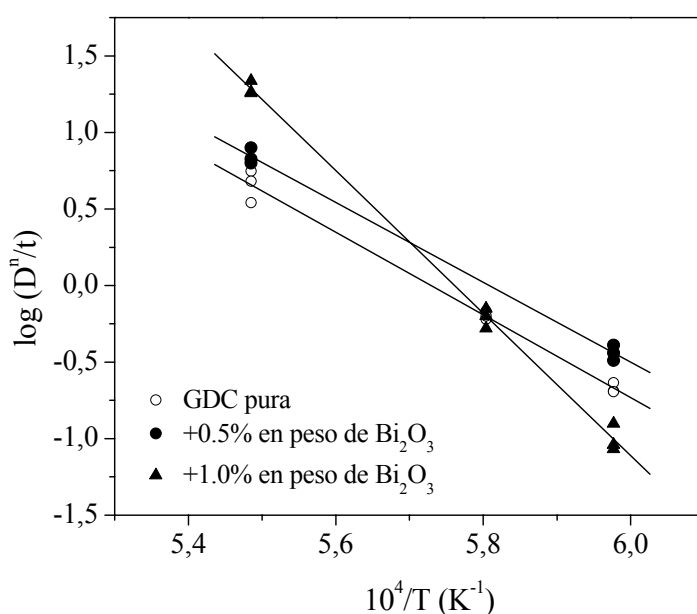
A partir de los resultados obtenidos se puede deducir que las muestras GDC puras y con un bajo contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tienen un mecanismo de cinética de grano diferente al de las muestras con un contenido en óxido de bismuto superior al 1.0% en peso.



**Figura 4.3.16.** Plots de  $\log (D)$  frente a  $\log (t)$  para muestras GDC con y sin aditivo sinterizadas entre 1400 y 1550°C de 2 a 8h.

La energía de activación del proceso también puede ser calculado a partir de una representación Arrhenius de  $\log(D^n/t)$  frente al inverso de  $T$ . Las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.3.17 y los valores obtenidos en la tabla 4.3.3.

Como se puede observar, la energía de activación para las muestras con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $892^{\pm 20}$  kJ/mol) es superior a la de las muestras sin bismuto ( $518^{\pm 15}$  kJ/mol). Por otra parte, la energía de activación correspondiente a las muestras con 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $499.55^{\pm 25}$  kJ/mol) es ligeramente inferior a la de las muestras puras.



**Figura 4.3.17.** Arrhenius plots de  $\log(D^n/t)$  frente a  $1/T$  para muestras GDC puras y con 0.5 y 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 4.3.3.** Principales valores de cinética de crecimiento de grano para muestras GDC puras y con 0.5 y 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Composición	n	Log $K_0$	Q (kJ/mol)
GDC pura	2	$15.48^{\pm 0.73}$	$518^{\pm 24}$
+0.5% en peso de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.5	$15.14^{\pm 0.75}$	$499^{\pm 25}$
+1.0% en peso de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	3	$26.83^{\pm 0.67}$	$892^{\pm 22}$

Estos resultados indican que un incremento en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hasta un 1.0% en peso favorece el crecimiento de grano de las cerámicas GDC mientras que una cantidad superior,  $>1.0\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , retarda significativamente su crecimiento de grano. Así, es posible deducir que cuando el contenido en bismuto es  $<1.0\%$  en peso, prácticamente toda la cantidad de aditivo se encuentra disuelta en la red GDC y favorece el proceso de crecimiento de grano. Sin embargo, para las muestras con  $>1.0\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el óxido de bismuto se encuentra disuelto en la red GDC, pero además se encuentra presente en forma de una fase líquida localizada en los puntos triples que retarda el crecimiento de grano.

Estas afirmaciones no pueden ser contrastadas al no existir datos comparativos en la literatura, no obstante resultados similares se obtuvieron en el caso de un sistema ZnO dopado con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [30-32].

Finalmente, los valores pre-exponenciales  $K_o$  también han sido calculados a partir de las curvas 4.3.17. Así, en el caso de las muestras con mayor contenido en bismuto este valor es superior si se compara con el obtenido para el resto de las muestras.

#### **4.3.9. LOCALIZACIÓN DEL $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : ¿Evaporación o puntos triples?**

Retomando los análisis de difracción de rayos X realizados sobre polvos GDC tras tratamiento térmico de 1200 a 1400°C durante 2h, figura 4.3.1, y de acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a densificación, una vez realizada la caracterización microestructural se puede confirmar que en las muestras GDC con una cantidad en aditivo superior al 1.0% en peso, el exceso de aditivo, es decir, la cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que no está en solución sólida ( $>0.8\%$  en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) no se volatiliza completamente

sino que una parte permanece en los puntos triples o bordes de grano. El hecho de que esta cantidad localizada en los bordes de grano sea pequeña es la razón por la cual no es posible detectar mediante análisis de difracción de rayos X la presencia de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  libre.

#### **4.3.9.1. Evaporación**

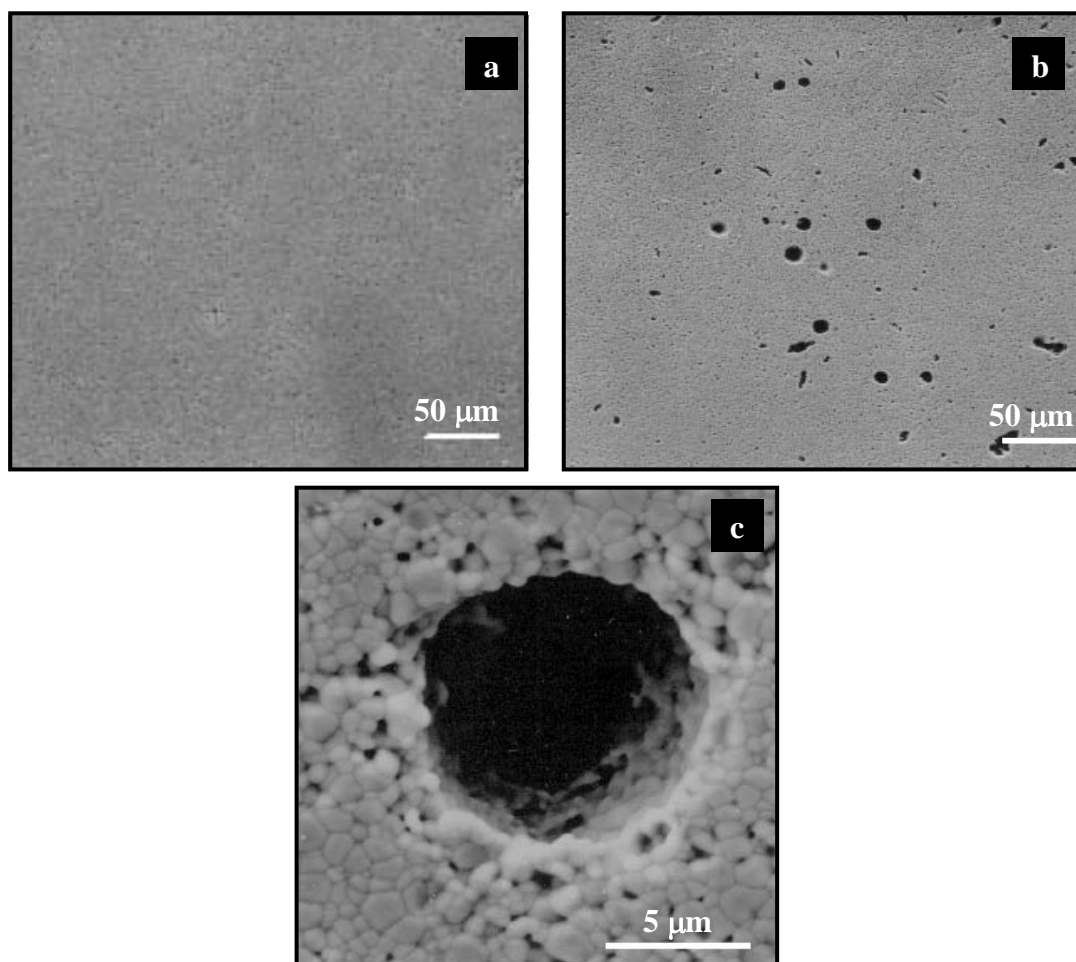
La confirmación de un fenómeno de desdensificación en las muestras GDC con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entre 1300-1400°C como consecuencia de la evaporación del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se ha podido confirmar mediante la observación en las micrografías de estas cerámicas de grandes poros esféricos. Fenómeno que no ocurre para el caso de las muestras GDC puras en el mismo rango de temperaturas.

En la figura 4.3.18 se representa a modo de ejemplo micrografías típicas donde se observan claramente estos dos comportamientos, una correspondiente a una muestra GDC pura y otras dos con 2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ambas sinterizadas a 1400°C durante 2h.

La morfología de dichas vacuolas indica que se trata de una porosidad causada por un vapor, es decir, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  al volatilizarse forma unas burbujas de vapor que al abandonar la cerámica genera grandes poros esféricos.

Además, el hecho de que dichas vacuolas en las microestructuras GDC con un contenido en óxido de bismuto superior al 1.0% en peso, sean superior en número y en tamaño medio, en el mismo rango de temperaturas, e incrementen con el contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , confirman nuestras predicciones acerca de que una parte de la cantidad restante de aditivo que no entra en solución sólida se volatiliza.





**Figura 4.3.18.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras sinterizadas a 1400°C durante 2h, (a) GDC sin aditivo, (b y c) +2.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

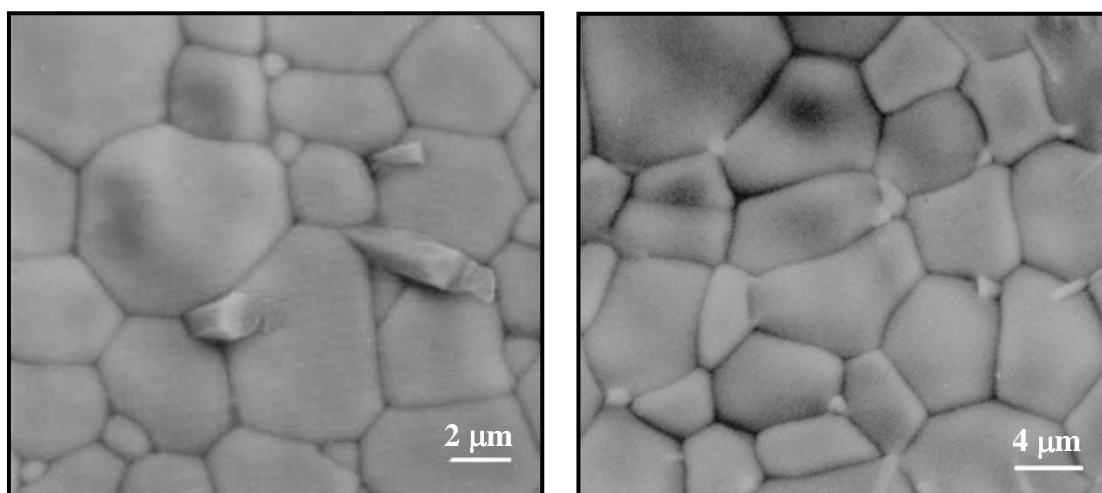
#### 4.3.9.2. Puntos triples

Por otra parte, en las micrografías MEB de las muestras con mayores concentraciones en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , es posible observar la presencia de nuevas fases secundarias muy brillantes incluso a temperaturas tan elevadas como de 1550-1600°C. Dichas fases, posiblemente de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , están localizadas en los puntos triples entre granos GDC.

Con el fin de obtener unas microestructuras en las que fuera factible realizar un análisis EDAX sobre las nuevas fases, se observaron mediante MEB muestras con un 10% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Así en la figura 4.3.19 se pueden observar las microestructuras

correspondientes a las muestras sinterizadas a 1550 y 1600°C durante 2h. En estas condiciones las nuevas fases situadas en los puntos triples son más fáciles de presenciar, incluso se puede apreciar que estas fases han sufrido un crecimiento epitaxial con simetría hexagonal, característica de una fase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Un análisis EDAX sobre estos puntos revela que efectivamente se trata de una fase rica en bismuto con un 85.41% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 10.22% en peso de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y 4.37% en peso de  $\text{CeO}_2$ . La presencia de gadolinia o ceria en el análisis posiblemente sea debido al análisis de un grano contiguo GDC. Si este grano rico en bismuto tuviera ceria o gadolinia en su red la simetría del mismo sería cúbica y no hexagonal.



**Figura 4.3.19.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras GDC conteniendo 10% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sinterizadas durante 2h a (a) 1550°C y (b) 1600°C.

#### **4.3.10. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

##### **4.3.10.1. Condiciones de sinterización: 1400°C-2h**

Para un mejor conocimiento del efecto real de las adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre la respuesta eléctrica de las muestras dopadas GDC, las medidas eléctricas fueron llevadas

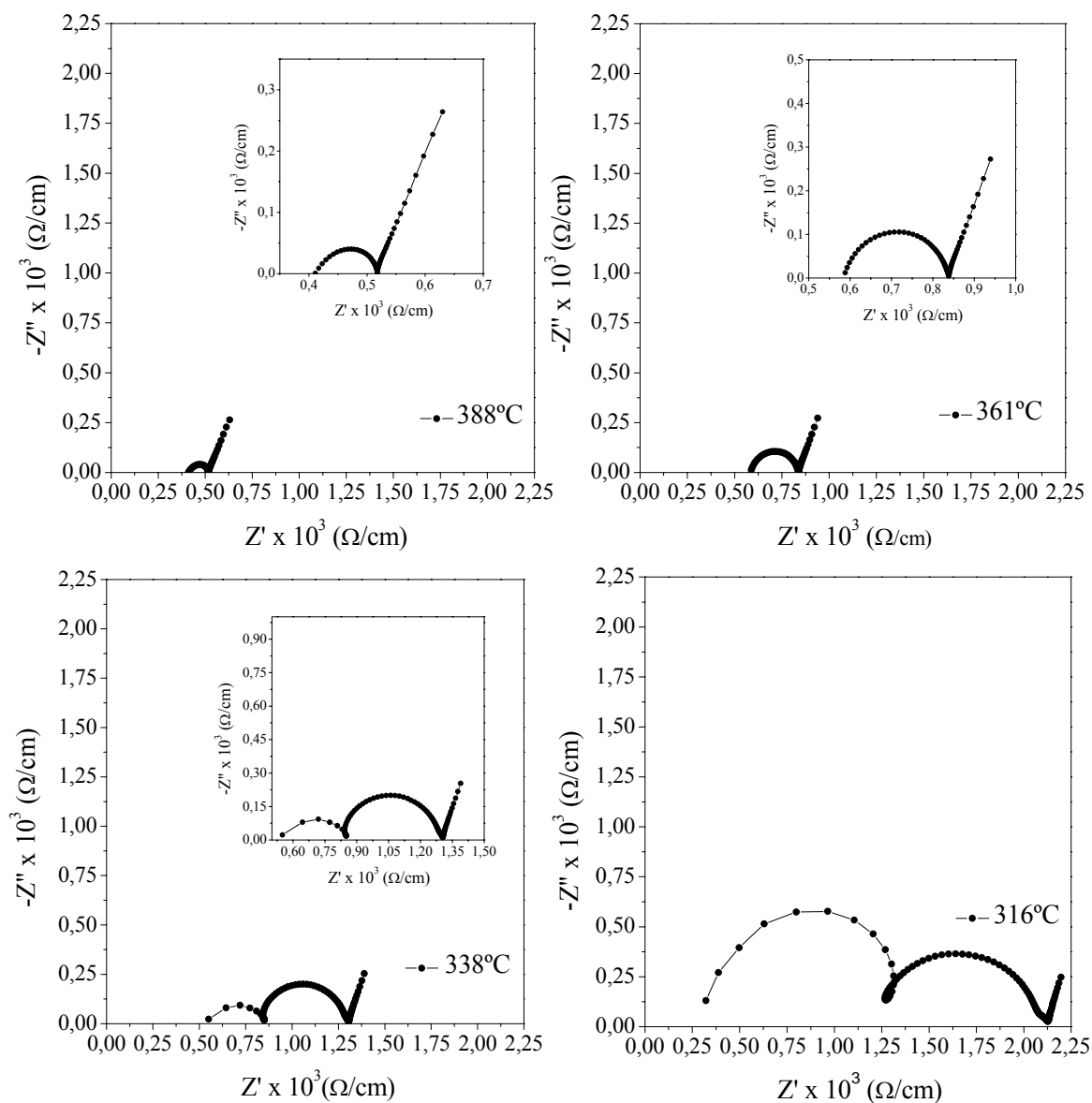
a cabo, en primer lugar, sobre muestras sinterizadas a 1400°C durante 2h, es decir, con una densidad relativa suficientemente alta ( $\geq 95\%$  respecto de la teórica) y con una pérdida de peso relativamente baja.

La figura 4.3.20 muestra, a modo de ejemplo, los espectros de resistividades de las muestras GDC conteniendo 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas de ensayo. Así, en todas las muestras se observa un comportamiento similar, pero por claridad únicamente las correspondientes a un único material son ilustradas. En estas gráficas se observan dos arcos de resistividades bien diferenciados y pequeñas porciones de un tercero en las frecuencias más bajas. Al igual que en el caso de los materiales CGO preparados por vía química, los dos arcos a frecuencias más altas se atribuyen a la contribución del interior de grano (IG), y al borde de grano (BG) para el primer y segundo arco respectivamente, y las pequeñas porciones del tercer arco a frecuencias más bajas sería debido a la polarización del electrodo.

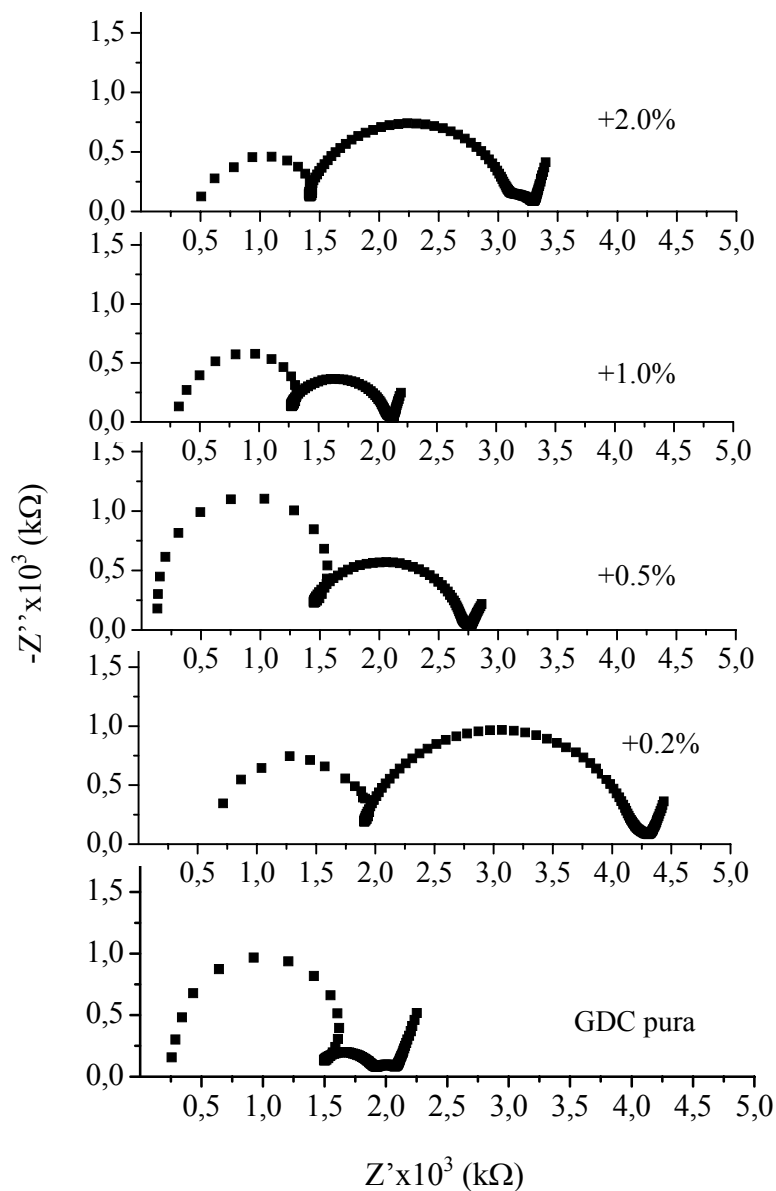
La figura 4.3.21 muestra la evolución de los arcos de resistividades a una temperatura de  $315 \pm 10^\circ\text{C}$  en función de la concentración de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Estos espectros revelan que en similares condiciones y para el caso de las muestras con óxido de bismuto, la resistividad correspondiente al interior de grano disminuye conforme aumenta la concentración de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hasta un 1.0% en peso, mientras que para adiciones mayores de aditivo el arco característico de la contribución al interior de grano no sufre cambios. Este efecto de disminución del arco de resistividades de interior de grano está fuertemente relacionado con la disolución de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dentro de la red cúbica de la estructura GDC.

Por otra parte, el arco asignado a la resistividad en borde de grano también disminuye con el incremento de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  desde 0.2 a 1.0% en peso, cuando la resistividad del borde de grano se asemeja a la de la muestra sin dopar.



**Figura 4.3.20.** Espectros de resistividades en función de la temperatura de medida para las muestras GDC con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}$  durante 2h.



**Figura 4.3.21.** Espectros de resistividades de muestras GDC en función del contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  medidas en aire a de  $315 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Según estos resultados se puede predecir que una concentración superior a 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  parece afectar negativamente a la conductividad total de las muestras GDC dopadas. El comportamiento particular de las muestras GDC con bismuto será explicado más tarde. Además en ambas figuras, 4.3.20 y 4.3.21, se observa que los centros de casi todos los arcos correspondientes al interior de grano están localizados

ligeramente por debajo del eje  $Z'$ , es decir, los ángulos de depresión están en un rango de 3 a 13°, mientras que los ángulos de depresión correspondientes a la dispersión del borde de grano están entre 10-18° lo que indica una cierta heterogeneidad en las muestras GDC dopadas.

En la tabla 4.3.4 se representan los valores de conductividad de interior, borde de grano y total obtenidos a 340°C para las muestras con un contenido en aditivo de 1.0% en peso, así como la conductividad total obtenida a 500 y 700°C. Además se comparan con los valores correspondientes a las muestras GDC puras y con los reportados en la literatura.

Como era de esperar a partir de los espectros de resistividades la mejor conductividad eléctrica se ha encontrado para la muestra GDC conteniendo 1.0% en peso  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\sigma_{\text{total}} = 1.25 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$  a 340°C), ligeramente más alta que para la muestra GDC sin dopar ( $\sigma_{\text{total}} = 8.7 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ ), a la misma temperatura.

De la misma forma, tanto las conductividades de interior de grano ( $\sigma_{\text{IG}}$ ) como de borde de grano ( $\sigma_{\text{BG}}$ ) son un factor 1.5 más altas que las de las muestras con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 4.3.4.** Principales características eléctricas de muestras GDC puras y con 1.0% en peso de aditivo sinterizadas a 1400°C/2h.

Composición	Densidad relativa (%)	Tamaño grano ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{\text{BG}}$ (340°C) (S/m)	$\sigma_{\text{IG}}$ (340°C) (S/m)	$\sigma_{\text{T}}$ (340°C) (S/m)	$\sigma_{\text{T}}$ (500°C) (S/m)	$\sigma_{\text{T}}$ (700°C) (S/m)
GDC pura	95.6	1.26	$2.15 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^{-1}$	$0.87 \times 10^{-1}$	0.83	4.1
+1.0% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	97.5	1.10	$2.35 \times 10^{-1}$	$2.66 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^{-1}$	1.13	4.0
+0.5% at. Fe [33]	98	>10	$5.91 \times 10^{-2}$	$3.93 \times 10^{-2}$	----		6.17*
+30 ppm $\text{SiO}_2$ [34]	96.5	2.3	$2.0 \times 10^{-1}$	$4.14 \times 10^{-2}$	----		1.65*

\* Los valores  $\sigma_{\text{T}}$  para las referencias 31 y 32 fueron medidos a 750 y 600°C, respectivamente.

En general el comportamiento eléctrico de los electrolitos sólidos y, concretamente, de aquellos basados en circonia, está determinado principalmente por la contribución eléctrica del borde de grano, al menos cuando estos electrolitos están contaminados con un nivel relativamente alto de  $\text{SiO}_2$ . Tal y como ocurre para el caso de los electrolitos CGO obtenidos por vía química, comentado en el apartado 4.2.6 de esta Tesis.

Por lo tanto se puede indicar que en estos casos la conducción eléctrica del borde de grano domina la conductividad eléctrica total [34, 35].

En este sentido es crucial controlar la naturaleza del borde de grano para mejorar el rendimiento eléctrico del electrolito. En el caso de los electrolitos basados en ceria tan sólo unos pocos trabajos han contribuido a conocer mejor sus rendimientos eléctricos cuando fueron instalados en un dispositivo SOFC [36, 37]. Por esta razón, se han realizado medidas de impedancias a una frecuencia fija de 10 kHz, es decir, en la que prácticamente toda la conducción es por borde de grano. En el caso particular de las muestras GDC puras y con un 1.0% en peso  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  la conductividad total de ambos tipos de muestras en el rango de temperatura de 500 a 700°C es muy similar, siendo a esta última temperatura de 4.1 frente a 4.0  $\text{Sm}^{-1}$ , respectivamente.

Puesto que ambas muestras presentan unos arcos de resistividades de borde de grano similares pero de interior de grano diferentes, el hecho de obtener en ambas muestras un valor de conductividad total similar revela que la conductividad de borde de grano domina el proceso de conducción.

En este aspecto, podemos concluir con este trabajo en que la adición de pequeñas cantidades de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\leq 1.0\%$  en peso) puede mejorar, no sólo la densificación de dichos materiales cerámicos disminuyendo significativamente la temperatura de sinterización, sino también las conductividades de borde de grano, interior y total para

muestras sinterizadas a 1400°C. Así, aunque se ha observado que la influencia de este aditivo no es muy remarcable en la mejora de la conductividad de borde de grano respecto de la muestra GDC pura, sí que lo es en la conductividad de interior de grano.

Además, de acuerdo a los resultados obtenidos se puede confirmar que cuando la cantidad de fase líquida es suficiente, es decir, para concentraciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \geq 1.0\%$  en peso, el aditivo actúa beneficiosamente durante el proceso de sinterización eliminando de los granos principalmente  $\text{SiO}_2$ , así como otras posibles impurezas presentes. Según las observaciones realizadas mediante MEB (apartado 4.3.9), dichas impurezas se localizan en los puntos triples, es decir, el aditivo en los materiales GDC puede jugar un papel de “basurero” de impurezas o *scavenger*. La ausencia de una película delgada continua de líquido en los bordes de grano, al menos en observaciones por MEB, favorece la movilidad del ión oxígeno a través tanto del interior de grano como en los contactos entre granos.

Estableciendo la dependencia de la conductividad iónica con la temperatura según la ecuación de Arrhenius (*ecuación 4.2.19*), la obtención de unos valores de energía de activación ligeramente inferiores para las conductividades de interior y borde de grano en las muestras con bismuto, nos permite establecer dicha afirmación, es decir, la ida de una vía más limpia para la movilidad de los iones oxígeno. Además, se ha de constatar que el tamaño de grano en el caso de las muestras GDC con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es ligeramente menor que para las muestras puras y por lo tanto, poseen una densidad de borde de grano mayor, lo que se traduce en una mayor acción efectiva del aditivo sobre la conductividad eléctrica del borde de grano.

En la literatura se pueden encontrar, principalmente para materiales basados en circonia, muchos ejemplos de varios aditivos de tipo “scavenger” así como los diferentes mecanismos propuestos para explicar tales efectos [1, 6]. Recientemente, Zhang y col.



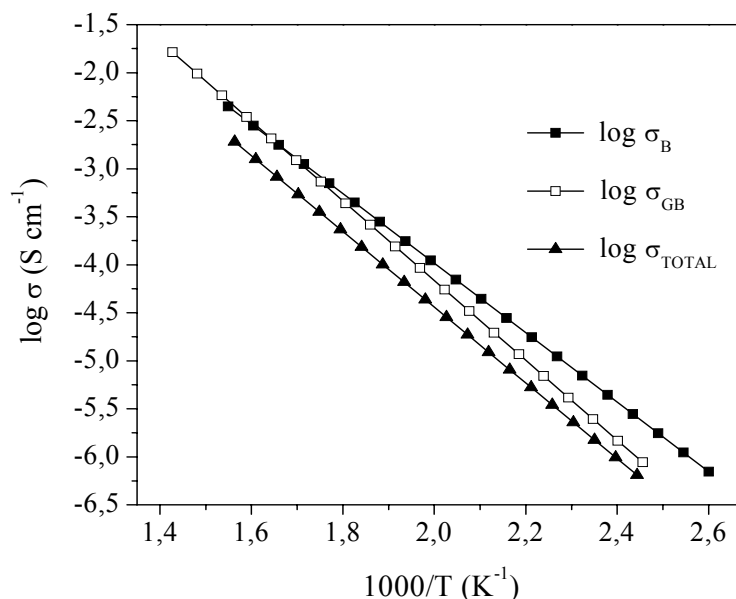
[17] reportaron el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como el mejor aditivo con efecto “basurero” sobre impurezas de  $\text{SiO}_2$ , el cual mejora la conducción de borde de grano cuando se añade 0.5% en átomos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre los materiales GDC. Como se puede apreciar en la tabla 4.3.4 el efecto de 1.0 % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la mejora de las conductividades de borde de grano, interior y total es ligeramente mayor que las conseguidas con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como aditivo.

La figura 4.3.22 muestra la representación Arrhenius de la conductividad de interior de grano, borde de grano y total de las muestras GDC conteniendo 1.0% en peso  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Las energías de activación fueron calculadas a partir de las representaciones  $\log\sigma$  frente a  $1/T$ . La energía de activación de interior de grano ( $E_{IG}$ ), borde de grano ( $E_{BG}$ ) y total ( $E_T$ ) para el caso específico de la muestra con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y sin bismuto, fueron 0.71, 0.82 y 0.77 eV frente a 0.67, 0.83, y 0.78 eV respectivamente.

Se observa nuevamente que la conductividad total de las muestras con bismuto está dominada principalmente por el efecto de borde de grano.

#### **4.3.10.2. Condiciones de sinterización: 1200°C-2h**

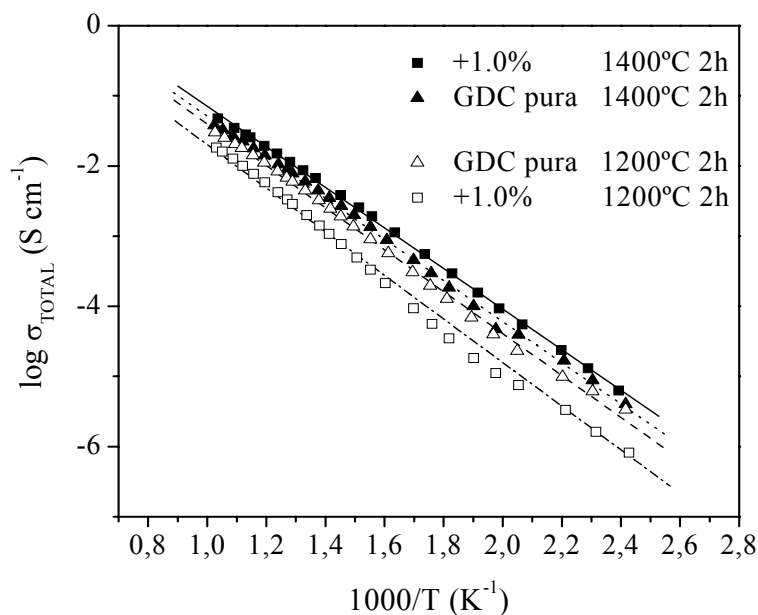
En segundo lugar, puesto que la naturaleza física y química del aditivo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es diferente a lo largo del proceso de sinterización, las medidas eléctricas se llevaron también a cabo sobre las muestras GDC puras y dopadas con 1.0% en peso sinterizadas a 1200°C durante 2h. Solamente se ha seleccionado esta composición de entre todas las composiciones GDC estudiadas con bismuto puesto que son las que mejores propiedades eléctricas poseen a 1400°C.



**Figura 4.3.22.** Representación Arrhenius de la conductividad de interior de grano, borde de grano y total de las muestras dopadas GDC conteniendo 1.0% en peso  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

De los resultados obtenidos de las muestras sinterizadas a 1200°C hay que resaltar que la adición de un 1.0% en peso  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  conlleva a una ligera disminución en las conductividades de interior ( $\sigma_{IG}$ ), borde de grano ( $\sigma_{BG}$ ) y total ( $\sigma_T$ ) en un factor de 2.0 en el caso de las conductividades  $\sigma_{IG}$ , y  $\sigma_T$  y en un factor 3.4 en el caso de la conductividad  $\sigma_B$  respecto de las muestras GDC puras. De todo esto se puede afirmar por tanto, que las propiedades eléctricas de las muestras GDC con bismuto están fuertemente influenciadas por las condiciones de sinterización.

La figura 4.3.23 muestra comparativamente las representaciones de Arrhenius para las conductividades totales de las muestras GDC puras y conteniendo un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sinterizadas a 1200 y 1400°C durante 2 h, respectivamente.



**Figura 4.3.23.** Representación de Arrhenius de la conductividad eléctrica total de muestras GDC puras y con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sinterizadas a 1200 y 1400°C durante 2h.

#### 4.3.10.3. Discusión

En resumen, a partir de los resultados experimentales obtenidos se puede afirmar que el comportamiento eléctrico de las muestras GDC dopadas sinterizadas a temperaturas de 1400°C es bastante diferente y que la conductividad eléctrica total para las muestras sinterizadas a 1200°C es mucho más baja que la de las muestras sin dopar. Dicho comportamiento nos sugiere algún comentario como por ejemplo, puesto que se tiene que asumir que en los electrolitos basados en ceria no parece existir ninguna transformación de fase, entonces de acuerdo con los resultados de la figura 4.3.4, también tenemos que esperar que a esta temperatura el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  primero reacciona con una cantidad equivalente de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para formar la fase- $\delta$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  con estructura cúbica [38], la cual al aumentar la temperatura se funde y se descompone por encima de 950°C para dar una fase líquida compleja localizada en los bordes de grano. Aunque dicha

reacción debería asociarse al efecto limpiador de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en el interior de grano con el correspondiente incremento de la conductividad de interior de grano, la resistividad específica de dicha fase líquida a  $1200^\circ\text{C}$  es lo suficientemente alta como para dominar el proceso de conducción. Una conductividad de borde de grano inferior para el caso de las muestras GDC con 1.0 % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (tabla 4.3.4) apoya dicha afirmación.

#### **4.3.11. REFERENCIAS**

1. Verkerk M.J., Winnubst A.J.A. & Burggraaf A.J., "Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia", *Journal of Materials Science*, **17** (11), 1982, 3113-3122.
2. Kleinlogel C., "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions", *Solid state ionics*, **135** (1-4), 2000, 567-573.
3. Kleinlogel C., "Sintering of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  ceramics", *Advanced materials*, **13** (14), 2001, 1081.
4. Zhang T., "Sintering and grain growth of CoO-doped  $\text{CeO}_2$  ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (1), 2002, 27-34.
5. Hrovat M., Bencan A., Holc J., Rojac T. & Kosec M., "Subsolidus phase equilibria in the  $\text{RuO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  system", *Journal of Materials Research*, **18** (6), 2003, 1297-1300.
6. Keizer K., Burggraaf A.J. & Dewith G., "The Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the Electrical and Mechanical-Properties of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  Ceramics", *Journal of Materials Science*, **17** (4), 1982, 1095-1102.
7. Keizer K., Verkerk M.J. & Burggraaf A.J., "Preparation and properties of new oxygen ion conductors for use at low temperatures", *Ceramics International*, **11** (4), 1985, 140.
8. Shannon R.D., "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, **32** (SEP1), 1976, 751-767.

9. Chen P.L. & Chen I.W., "Grain growth in CeO<sub>2</sub>: Dopant effects, defect mechanism, and solute drag", *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (7), 1996, 1793-1800.
10. Harwig H.A. & Gerards A.G., "Polymorphism of Bismuth Sesquioxide", *Thermochimica Acta*, **28** (1), 1979, 121-131.
11. Sammes N.M., Tompsett G.A., Nafe H. & Aldinger F., "Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity", *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (10), 1999, 1801-1826.
12. Kingery W.D., Bowen H.K. & Uhlmann D.R., "Introduction to Ceramics", 2<sup>a</sup> ed, 1976, New York: Wiley & Sons.
13. Germann R.M., "Liquid phase sintering", ed. Press Plenum, 1985, New York, USA.
14. Zhou Y.C. & Rahaman M.N., "Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide", *Acta Materialia*, **45** (9), 1997, 3635-3639.
15. Boutz M.M.R., Winnubst A.J.A. & Burggraaf A.J., "Yttria-Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals - Sintering, Grain-Growth and Grain-Boundary Segregation", *Journal of the European Ceramic Society*, **13** (2), 1994, 89-102.
16. Theunissen G.S.A.M., Winnubst A.J.A. & Burggraaf A.J., "Surface and Grain-Boundary Analysis of Doped Zirconia Ceramics Studied by AEX and XPS", *Journal of Materials Science*, **27** (18), 1992, 5057-5066.
17. Zhang T.S., Hing P., Huang H.T. & Kilner J., "Densification, microstructure and grain growth in the CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ( $0 \leq \text{Fe/Ce} \leq 20\%$ )", *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (12), 2001, 2221-2228.
18. Sagdahl L.T., Einarsrud M.A. & Grande T., "Sintering of LaFeO<sub>3</sub> ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (9), 2000, 2318-2320.
19. Balzer B., Hagemester M., Kocher P. & Gauckler L.J., "Mechanical strength and microstructure of zinc oxide varistor ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **87** (10), 2004, 1932-1938.
20. Coble R.L., "Sintering Crystalline Solids .2. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts", *Journal of Applied Physics*, **32** (5), 1961, 793.
21. Peshev P. & Pecheva M., "A Study of Sintering and Magnetic Parameters of Spinel Lithium Ferrite .2. Lithium Ferrite Containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Materials Research Bulletin*, **15** (9), 1980, 1199-1205.

22. Cameron C.P. & Raj R., "Grain-Growth Transition During Sintering of Colloidally Prepared Alumina Powder Compacts", *Journal of the American Ceramic Society*, **71** (12), 1988, 1031-1035.
23. Nadaud N., Kim D.Y. & Boch P., "Titania as a sintering additive in indium oxide ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **80** (5), 1997, 1208-1212.
24. Drofenik M., Znidarsic A. & Makovec D., "Influence of the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the grain growth and magnetic permeability of MnZn ferrites", *Journal of the American Ceramic Society*, **81** (11), 1998, 2841-2848.
25. Hirano M., Oda T., Ukai K. & Mizutani Y., "Suppression of rhombohedral-phase appearance and low-temperature sintering of scandia-doped cubic-zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, **85** (5), 2002, 1336-1338.
26. Dutta S.K. & Spriggs R.M., "Grain Growth in Fully Dense ZnO", *Journal of the American Ceramic Society*, **53** (1), 1970, 61.
27. Zhang T.S., Ma J., Leng Y.J. & He Z.M., "Sintering, microstructure and grain growth of Fe-doped  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-8}$  ceramics derived from oxalate coprecipitation", *Journal of Crystal Growth*, **274** (3-4), 2005, 603-611.
28. Chen P.L. & Chen I.W., "Role of Defect Interaction in Boundary Mobility and Cation Diffusivity of  $\text{CeO}_2$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, **77** (9), 1994, 2289-2297.
29. Li J.G., Ikegami T. & Mori T., "Low temperature processing of dense samarium-doped  $\text{CeO}_2$  ceramics: sintering and grain growth behaviors", *Acta Materialia*, **52** (8), 2004, 2221-2228.
30. Senda T. & Bradt R.C., "Grain-Growth in Sintered ZnO and  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **73** (1), 1990, 106-114.
31. Senda T. & Bradt R.C., "Grain-Growth of Zinc-Oxide During the Sintering of Zinc-Oxide Antimony Oxide Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, **74** (6), 1991, 1296-1302.
32. Dey D. & Bradt R.C., "Grain-Growth of ZnO During  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Liquid-Phase Sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, **75** (9), 1992, 2529-2534.
33. Zhang T.S., Ma J., Kong L.B. & Chan S.H., "Effect of  $\text{SiO}_2$  content on the ionic conductivity of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-8}$  ceramics", *Journal of Materials Science*, **39** (20), 2004, 6371-6373.

34. Zhang T.S., Ma J., Kong L.B., Chan S.H., Hing P. & Kilner J.A., "Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes", *Solid State Ionics*, **167** (1-2), 2004, 203-207.
35. Zhang T.S., Ma J., Chan J. & Kilner J.A., "Grain boundary conduction of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  ceramics derived from oxalate coprecipitation: effects of Fe loading and sintering temperature", *Solid State Ionics*, **176** (3-4), 2005, 377-384.
36. Inaba H. & Tagawa H., "Ceria-based solid electrolytes - Review", *Solid State Ionics*, **83** (1-2), 1996, pp. 1-16.
37. Zheng K., Steele B.C.H., Sahibzada M. & Metcalfe I.S., "Solid oxide fuel cells based on  $\text{Ce}(\text{Gd})\text{O}_{2-x}$  electrolytes", *Solid State Ionics*, **86-8**, 1996, 1241-1244.
38. Huang K.Q., Feng M. & Goodenough J.B., " $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  solid solution oxide-ion electrolyte", *Solid State Ionics*, **89** (1-2), 1996, 17-24.

## **Capítulo 5**

*Resultados experimentales: ánodo*



## 5.1. INTRODUCCIÓN

En esta Tesis se ha estudiado un ánodo basado en un cermet de níquel, como material metálico y un material cerámico de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , de la misma composición que el electrolito estudiado anteriormente.

Debido a su excelente capacidad catalítica en la oxidación del combustible y a su alta conductividad electrónica, el níquel metálico ha sido seleccionado ampliamente como un buen material anódico para pilas SOFC [1-4].

En cuanto al cerámico seleccionado CGO, constituye una red tridimensional para la dispersión de las partículas de níquel e inhibe la coalescencia de éstas durante la consolidación y funcionamiento de la pila. Además, los ánodos basados en ceria tienen importantes ventajas frente a los ánodos convencionales basados en níquel, principalmente su capacidad de impedir la deposición de carbono sobre los electrodos en atmósferas ricas en metano [4, 5].

Así pues, el utilizar un ánodo basado en un cermet Ni-CGO no sólo conduce a una mayor compatibilidad termoquímica con el electrolito CGO, sino que además, y puesto que los coeficientes de expansión térmica son muy parecidos entre ellos, presentan un buen ajuste termomecánico entre el ánodo y el electrolito. Por otra parte, la alta concentración de vacantes y la alta movilidad de los iones oxígeno en la red del conductor mixto haría posible extender la reacción que ocurre en los puntos triples (TPB) a toda la superficie del conductor mixto [6].

Es importante considerar que el comportamiento eléctrico del cermet Ni-CGO depende significativamente de su microestructura, de forma que cuanto más pequeños sean esos granos de Ni y mejor distribuidos en la matriz de CGO se encuentren, más eficiente será el ánodo.

La introducción de Ni en la matriz de CGO permite obtener una conductividad electrónica suficiente así como un alto rendimiento [7, 8]. Además, el hecho de que el Ni y la CGO sean esencialmente inmiscibles y no reaccionen en un amplio rango de temperaturas, permite la sinterización vía convencional del composite NiO + CGO y su posterior reducción bajo atmósfera reductora.

## **5.2. TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN**

La conductividad eléctrica del cermet Ni-CGO depende fuertemente del contenido en níquel que exista en la matriz cerámica CGO y muestra una curva típica en forma de S, como predice la teoría de la percolación [9, 10]. Dicha curva presenta un punto de inflexión que se asocia con el límite de percolación, un porcentaje en la fase metálica inferior a dicho punto corresponde con un cermet que exhibe un comportamiento de conducción esencialmente iónico, debido al material cerámico. Con un porcentaje en la fase metálica superior, hasta el punto de inflexión, existe un cambio en el mecanismo de conducción a conducción metálica electrónica. Este comportamiento se comprueba con un aumento drástico del valor de la conducción eléctrica en un rango muy pequeño de contenido en níquel. Finalmente, un aumento en mayor proporción de la fase metálica, permite que el mecanismo de conducción esté controlado por una conducción puramente electrónica.

Los cambios en los comportamientos eléctricos se pueden explicar en base a la existencia de dos mecanismos de conducción a través del cermet. Un camino electrónico a través de la fase metálica (Ni) y otro iónico a través de la fase cerámica (CGO). Puesto que la conductividad del Ni es muy superior a la conductividad de la CGO a 700°C, cuando las partículas de níquel se encuentren interconectadas, es decir, la

fase metálica sea continua (alto contenido en níquel), el principal camino de conducción será electrónico de tipo metálico.

El límite de percolación depende de diversas variables, como por ejemplo la porosidad y la distribución de tamaños de poro, el tamaño de las partículas de polvo, la interconexión entre las partículas que forman el cermet, etc. Es por ello que un mismo cermet preparado mediante diferentes técnicas de procesamiento pueden presentar diferentes curvas de percolación [11].

El comportamiento eléctrico de un cermet también depende del tiempo de sinterización. De tal modo, que un incremento en la temperatura de sinterización resulta en una disminución del límite de percolación, debido a la disminución de la porosidad así como a una distribución de tamaños de poro más estrecha. Por otra parte, la conductividad eléctrica también depende de la relación de tamaños entre la fase cerámica y la metálica. Así, para cermets con una conducción electrónica metálica predominante y un contenido en Ni y una porosidad del ánodo fija, cuanto mayor sea el tamaño de partícula de la fase cerámica, mayor será el valor de la conducción eléctrica [12].

En este sentido, los ánodos cuyas microestructuras presenten un empaquetamiento de partícula anisotrópico, una porosidad insuficiente o una pobre interconectividad así como la ausencia de porosidad interconectada, conducirán a la reducción drástica del rendimiento del ánodo. Así, con el fin de obtener ánodos con unas microestructuras y propiedades eléctricas adecuadas, así como una estabilidad en el tiempo, será preciso controlar meticulosamente todas las variables de procesamiento, incluidas las condiciones de sinterización y posterior reducción de los composites para

formar los cermets, tal y como reportaron en numerosas ocasiones Kawada y col. [13, 14] en sus investigaciones sobre cermets Ni-YSZ.

### **5.2.1. COMPOSICIÓN ÓPTIMA**

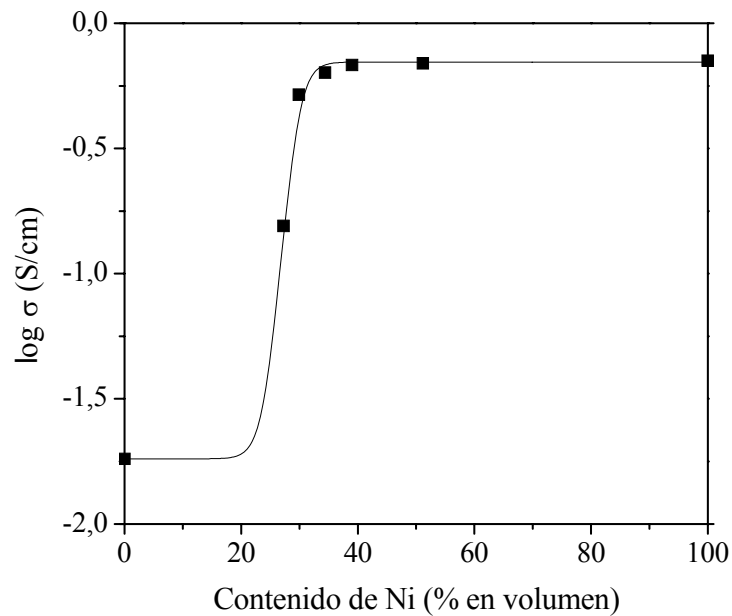
Como es bien conocido, en el caso de los cermets Ni-YSZ y en base al modelo de percolación [15], la conductividad eléctrica de éstos incrementa alrededor de 3 órdenes de magnitud cuando el contenido en níquel se aproxima en torno al 30% en volumen [2, 13]. Únicamente en el caso de un contenido en Ni superior al 30% en volumen será posible que los granos de Ni puedan actuar como un medio metálico continuo permitiendo a los electrones migrar a través del material.

En nuestro caso se han estudiado un total de 5 composiciones , composites NiO-CGO sintetizados vía química, como será explicado posteriormente en el apartado 5.3, que darán lugar tras un proceso de reducción a cermets Ni-CGO. Tres de dichos cermets poseen un contenido en níquel metálico final en torno al 34% en volumen, es decir, son cermets obtenidos a partir de composites con un contenido en NiO de aproximadamente el 45% en peso (NiO40-CGO60, NiO45-CGO55 y NiO50-CGO50). Las otras dos composiciones abordadas son una más rica en la fase cerámica (NiO37-CGO63) y otra más rica en la metálica (NiO60-CGO40). Para comparar se han preparado también las composiciones puras, CGO y Ni. (Tabla 5.1).

En la figura 5.1 se representa la conductividad eléctrica de los cermets en función del contenido de níquel, medida mediante espectroscopía de impedancia compleja a 700°C durante 2h en atmósfera de argón. Los composites fueron previamente sinterizados en aire a 1350°C durante 2h y posteriormente reducidos en atmósfera N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (90-10% mol) para así obtener los cermets.

**Tabla 5.1.** Composiciones de los composites o cermets bajo estudio.

Composición	$CeO_2-GdO_{1.5}$ (90-10) (% en peso)	Contenido de NiO en el composite (% en peso)	Contenido de Ni en el cermet	
			(% en peso)	(% vol.)
CGO	100	0	0	0
NiO37-CGO63	63	37	31.6	27.30
NiO40-CGO60	60	40	34.4	29.91
NiO45-CGO55	55	45	39.1	34.37
NiO50-CGO50	50	50	44.0	39.03
NiO60-CGO40	40	60	54.1	48.98
NiO	0	100	100	100



**Figura 5.1.** Conductividad eléctrica a 700°C/2h en atmósfera inerte en función del contenido en níquel para cermets Ni-CGO. (■) Datos experimentales, (—) modelo de percolación según la ecuación 5.1 en el texto.

Existen numerosos modelos de percolación que proponen ecuaciones fenomenológicas para explicar el comportamiento de la conductividad eléctrica en un sistema semejante a una transición metal-aislante, o en un medio composite cercano a una transición conductor-conductor perfecto. Aunque dichas teorías han sido ampliamente aplicadas en un contexto de redes regulares, también es posible utilizarlas para describir la conductividad de sistemas continuos, como es el caso de los cermet metal-metal óxido.

En este trabajo, se ha optado por utilizar un modelo basado en la modificación de la distribución de Fermi-Dirac [11], que proporciona la probabilidad de que en un orbital con un cierto nivel energético sea ocupado por un electrón en equilibrio térmico. La ecuación 5.1 representa la conductividad de un sistema bifásico:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{1 + e^{(V_c - V / n)}} \quad (5.1)$$

donde  $\sigma_0$  es la conductividad de la matriz aislante (CGO),  $\sigma_1$  la conductividad del conductor electrónico (níquel) disperso en la matriz cerámica,  $V$  la fracción en volumen del conductor electrónico y  $n$  una constante experimental.  $V_c$  corresponde con la fracción en volumen del conductor electrónico cuando:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 + \sigma_1}{2} \quad (5.2)$$

En la figura 5.1 se representa con línea continua la conductividad eléctrica para el cermet según la ecuación 5.1 con  $V_c = 21$  % en volumen de Ni y  $n = 1.4$ . Se puede observar cómo a porcentajes de Ni bajos, existe un dominio esencialmente iónico, mientras que a porcentajes elevados de la fase metálica el cermet es esencialmente un

conductor electrónico. El punto de inflexión donde ocurre la transición entre ambos mecanismos estaría localizado en torno a un  $\approx 27\%$  en volumen de Ni ( $\approx 36.6\%$  en peso de NiO), lo que estaría de acuerdo con el punto límite reportado por Yang y col. [16] para el caso de un cermet similar Ni-CGO (29% en volumen de Ni).

A partir de los resultados obtenidos y representados en la figura 5.1 se han seleccionado las composiciones de los cermets que serán estudiadas en adelante.

Generalmente, la degradación del rendimiento de la pila está causada, entre otros factores, por la formación de microgrietas en la zona del ánodo cercana a la interfase ánodo/electrolito. Este problema resulta de las diferencias existentes en los coeficientes de expansión térmica entre el ánodo y el electrolito sólido. Así, puesto que el Ni posee un coeficiente de expansión térmico muy superior al del resto de los componentes de la pila, el contenido de éste en el cermet deberá ser el más bajo posible, con objeto de incrementar el contenido de CGO (material cerámico) y asemejar los coeficientes de expansión térmica entre el ánodo y el electrolito. Por otra parte, el contenido en níquel deberá ser lo suficiente elevado como para asegurar una adecuada conductividad eléctrica para su aplicación como ánodo en pilas de combustible de óxido sólido.

Así, se han seleccionado las composiciones que *a priori* podrían satisfacer los dos requisitos anteriormente comentados, en concreto composites con un contenido en NiO de 40, 45 y 50% en peso, que darán lugar a cermets con un contenido de níquel final de aproximadamente 29.9, 34.4 y 39.0% en volumen.

### **5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES SINTETIZADOS VÍA PCS-EG**

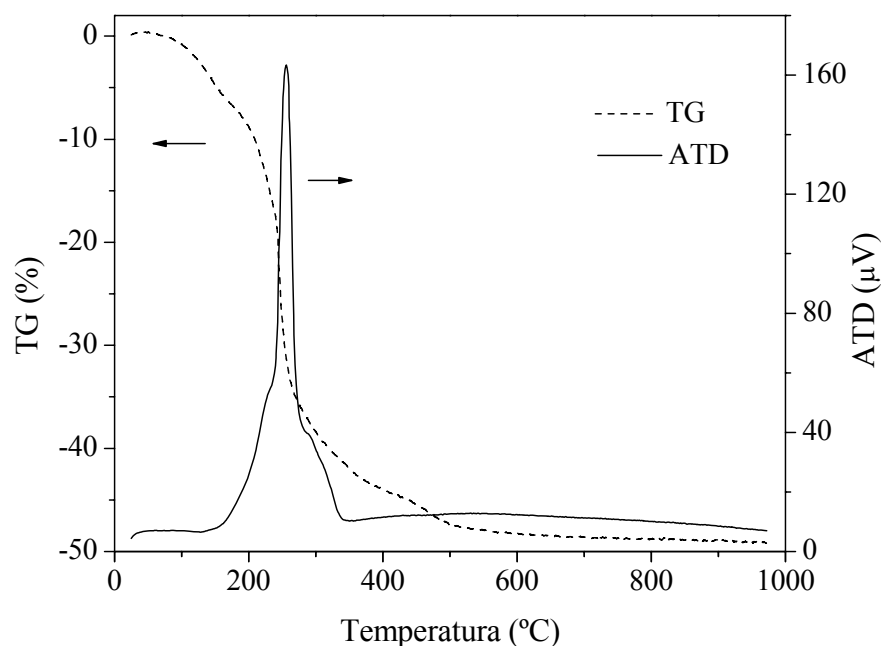
Los correspondientes cermets de  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  se han obtenido a partir de la síntesis de polvos de NiO y CGO y posterior reducción de las matrices cerámicas preparadas a partir de ellos. El método de síntesis seleccionado es similar al llevado a cabo en la síntesis del electrolito CGO, es decir al a partir de una solución de complejos polimerizables. Así, la disolución transparente de un color verde intenso se transforma en un gel a través de dos etapas, una primera a 80°C durante 48h y otra segunda a través de un calentamiento a 120°C durante 4h que favorece la reacción de polimerización con la formación de espuma y burbujas y tras la cual se obtiene finalmente una resina esponjosa.

Al incrementar la temperatura hasta aproximadamente 250°C/2h se produce una reacción muy enérgica acompañada de una expansión en volumen a gran escala, proceso que transforma la resina polimérica en una resina precursora oscura muy porosa y lo suficientemente blanda como para ser pulverizada en un mortero de ágata.

#### **5.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL**

Las curvas simultáneas TG y ATD obtenidas a partir del calentamiento, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, del gel polimérico obtenido a 80°C durante 48h y secado en estufa, fueron muy similares y revelaron prácticamente los mismos aspectos térmicos en las tres composiciones preparadas de NiO-CGO. Por claridad, sólo la correspondiente al composite NiO-CGO con un contenido en NiO de 50% en peso, es mostrada en la figura 5.2.





**Figura 5.2.** ATD/TG correspondiente al gel polimérico tratado a 80°C durante 48h.

La curva TG muestra una pérdida total de peso de aproximadamente el 50% a 1000°C, debida a la evaporación del exceso de disolvente y a la descomposición de los nitratos en forma de componentes carbonados como CO o CO<sub>2</sub> y de gases tipo N<sub>2</sub>, NO y NO<sub>2</sub>.

En la curva ATD el aspecto más relevante tiene lugar aproximadamente a 255°C, y es la existencia de un pico fuertemente exotérmico. Este fenómeno es debido a la reacción de autocombustión de la resina polimérica, lo que involucra la formación de los correspondientes óxidos metálicos.

Posteriormente, en un rango de temperaturas de 280 a 320°C las curvas TG/ATD revelan junto a una ligera pérdida de peso la presencia de una nueva región exotérmica, aunque energéticamente muy inferior a la anterior, que podría indicar la descomposición de los compuestos orgánicos residuales.

Finalmente, por encima de 475°C y con una pérdida de peso despreciable se observa ligeramente una región exotérmica, proceso que con estas características es consecuencia de la cristalización de los óxidos formados.

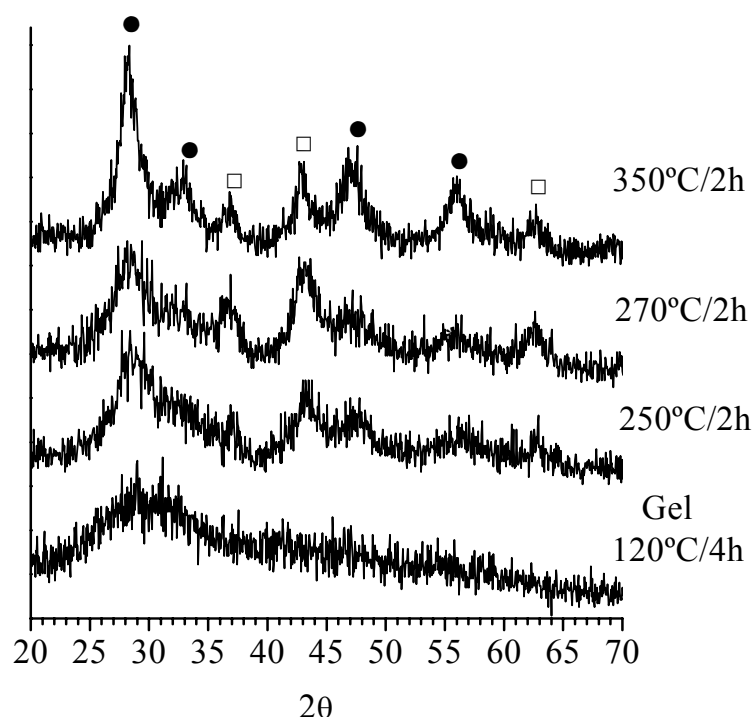
Del análisis simultáneo de las curvas ATD y TG, puede deducirse que la mayoría de los restos orgánicos y otras especies volátiles son eliminadas a una temperatura inferior a 800°C.

### **5.3.2. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

La existencia de la reacción de autocombustión también se pone de manifiesto en el estudio por difracción de rayos-X de las muestras en polvo sometidas a diferentes tratamientos térmicos. La figura 5.3 muestra los patrones de difracción de rayos-X del composite con un 50% en peso de NiO correspondientes al gel polimérico seco tratado a 120°C durante 4h y de la resina tratada térmicamente entre 250 y 350°C durante 2h. Como se puede observar, el gel polimérico consiste en una materia orgánica amorfa que contiene los correspondientes cationes,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  y permanece así hasta después de la reacción de autocombustión ( $\approx 250^\circ\text{C}$ ), puesto que no aparecen picos bien definidos correspondientes a la fase cristalina CGO o NiO hasta temperaturas próximas a 350°C.

### **5.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

En la figura 5.4 se representan micrografías típicas de MEB del gel y la resina, según el caso, tratadas a 120, 270 y 350°C.

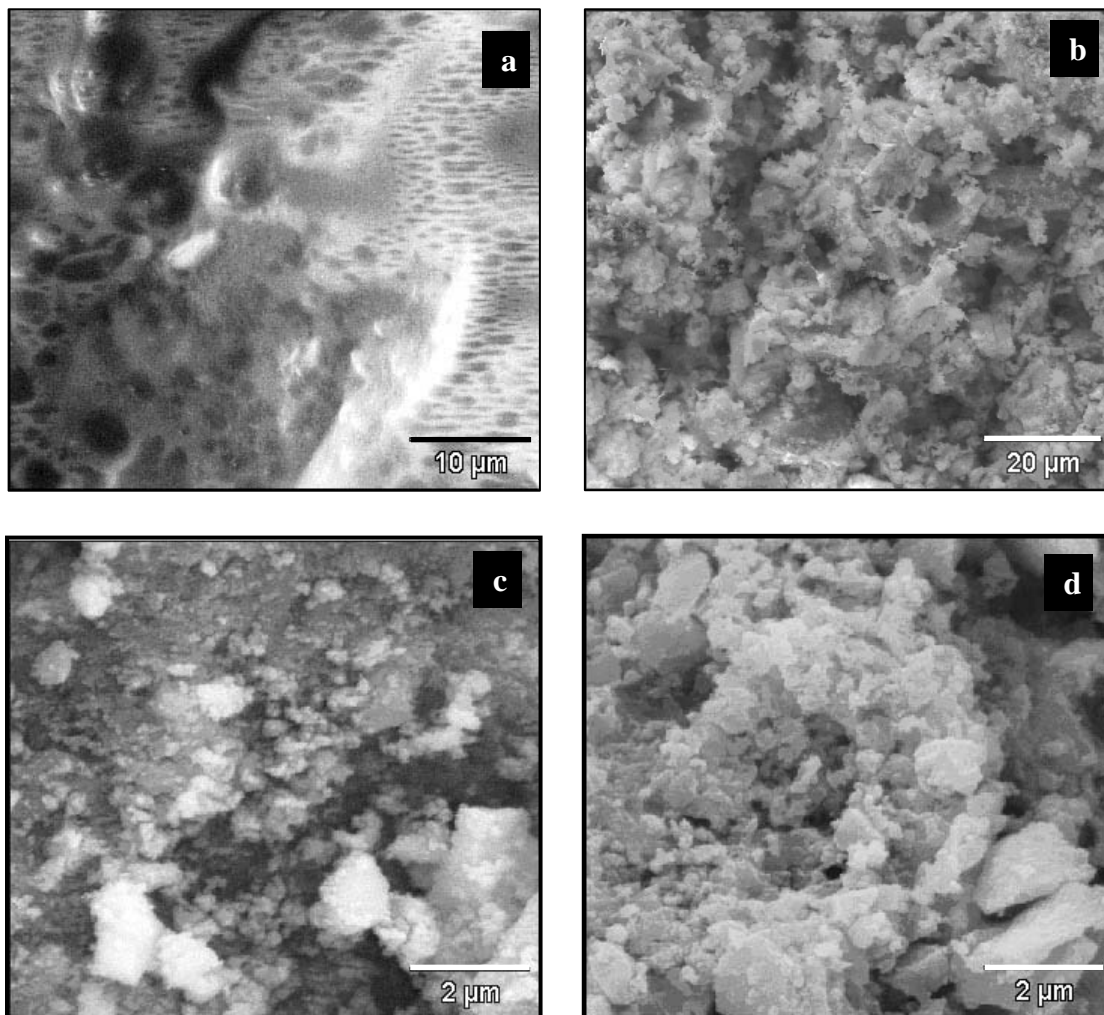


**Figura 5.3.** Difractogramas de rayos  $X$  que muestran la evolución de la solución precursora polimérica, desde su polimerización hasta la obtención de los polvos basados en el composite NiO50-CGO50. (●) Fase CGO y (□) fase NiO.

Como se puede observar en la figura 5.4.a, la morfología del gel tratado a 80°C durante 48 h y posteriormente a 120°C durante 4h es la típica de un gel polimérico, con la presencia, de manera frecuente, de grandes poros esféricos y vacuolas. Los nitratos al descomponerse originan especies gaseosas tipo  $\text{NO}_x$  localizadas en forma de burbujas dentro del seno de la matriz que al volatilizarse originan vacuolas esféricas.

Las micrografías 5.4.b y 5.4.c corresponden a la resina tratada térmicamente a 270°C/2h, es decir, una vez que ha tenido lugar la reacción de autocombustión. Aunque solamente se representa la micrografía correspondiente al polvo con 50% en peso de NiO, en todos los casos el polvo posee una morfología con una estructura muy esponjosa. A mayores aumentos (micrografía 5.4.c) se puede observar que en estos

casos el tamaño de partícula es pequeño, en un rango nanométrico, lo que explica cierta tendencia a formar aglomerados de un tamaño aproximado de 2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.4.** Micrografías obtenidas por MEB del (a) gel polimérico tratado a 80-130°C, (b y c) a 270°C y (d) a 350°C.

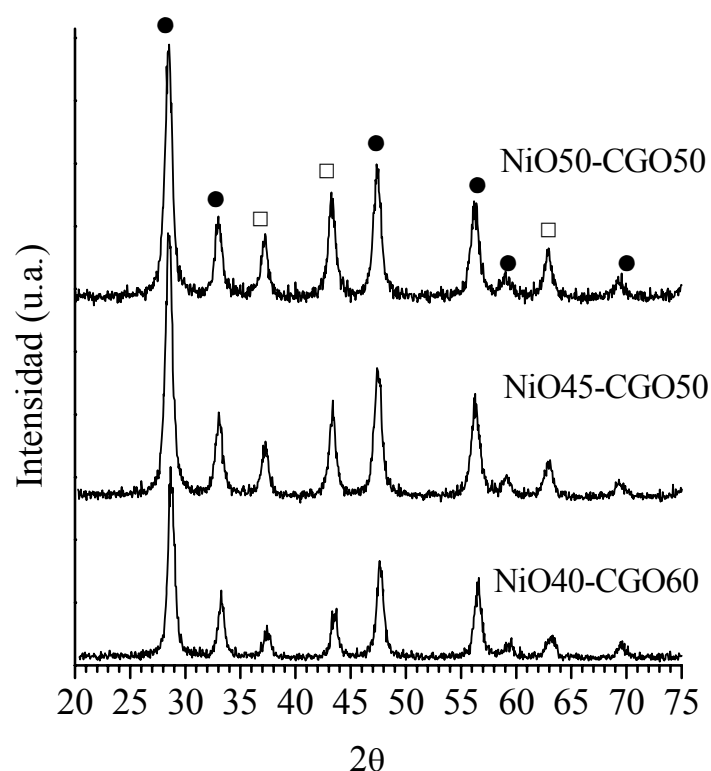
Un polvo como este, que recuerda al *hollín*, confirma que ha tenido lugar una reacción fuertemente energética donde se ha liberado gran cantidad de materia orgánica, lo que explica la gran cantidad de porosidad generada entre los aglomerados y entre las partículas. En el caso del polvo precursor tratado a 350°C, como se puede observar en la micrografía 5.4.d, el polvo es aparentemente más suelto y menos poroso que los

anteriores. Además, el tamaño de partícula es más homogéneo y el tamaño de los aglomerados disminuye considerablemente. Estas observaciones confirman que a dicha temperatura se ha eliminado casi la totalidad de la materia orgánica, hecho que también fue observado mediante difracción de rayos-X.

#### **5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CALCINADOS**

Con el fin de conseguir un polvo cerámico de una elevada superficie específica y un pequeño tamaño de partícula, la temperatura de calcinación propuesta de acuerdo al análisis termogravimétrico de las muestras ha sido de 800°C durante 60 minutos. Una temperatura suficiente y un tiempo de calcinación no demasiado largo como para eliminar la totalidad de la materia orgánica presente. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento seleccionadas fueron de 5°C/min, ni muy rápido como para dificultar el proceso de sinterización, ni demasiado lento como para prolongar el tratamiento térmico.

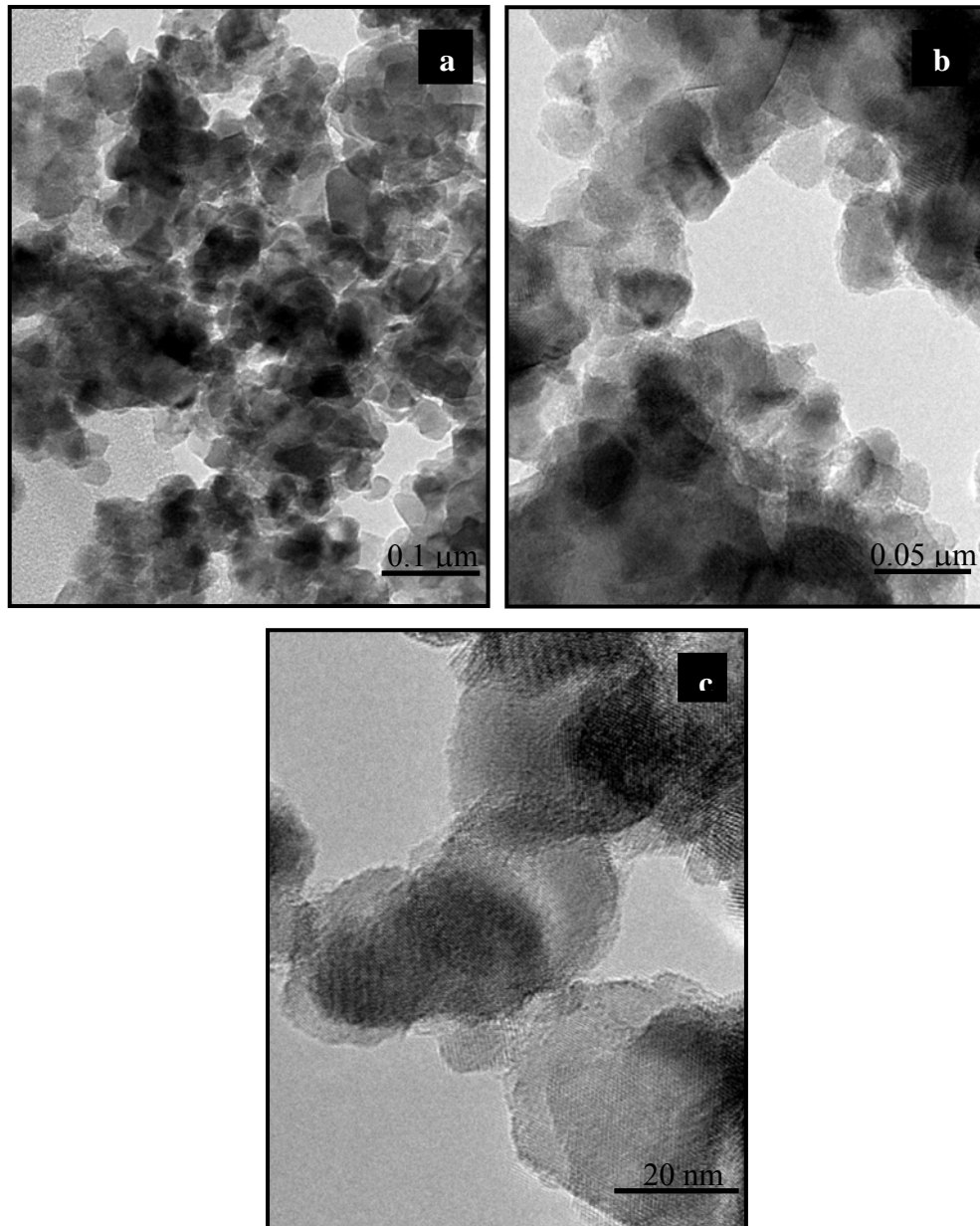
El difractograma de rayos X correspondiente a los polvos precursores calcinados a 800°C durante 60 minutos, figura 5.5, muestra en todos los casos picos de difracción correspondientes a dos fases cristalinas bien diferenciadas. Por una parte picos bien definidos asociados a una estructura fluorita típica asociada a  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO) y por otra, picos correspondientes a la fase cristalina NiO. Como era de esperar, la intensidad de los picos varía en función del contenido en el composite de cada una de las fases.



**Figura 5.5.** Difractogramas DRX de polvos calcinados a 800°C durante 60 min.

En estudios previos sobre sistemas binarios NiO-CeO<sub>2</sub> y NiO-CGO se ha podido comprobar que la solubilidad de NiO en CeO<sub>2</sub> o CeO<sub>2</sub> en NiO es tan baja que no puede ser detectada mediante DRX [17, 18]. En nuestro caso, este fenómeno se repite al no existir en ningún caso otras fases distintas a CGO y NiO. La razón de la baja solubilidad de NiO en Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> o viceversa, puede ser debida probablemente a la gran diferencia existente entre los radios iónicos de los mismos que son, 0.69, 0.92 y 0.94 Å para Ni<sup>2+</sup>, Ce<sup>4+</sup> y Gd<sup>3+</sup> respectivamente [19]. Por tanto, NiO y CGO se forman independientemente sin ninguna interacción entre ellos.

En la figura 5.6 se muestran micrografías típicas obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión del polvo calcinado correspondiente a la composición NiO50-CGO50.



**Figura 5.6.** Micrografías obtenidas por MET a distintos aumentos del polvo NiO50-CGO50 calcinado a 800°C durante 60 min.

Se puede observar que los polvos poseen una morfología ideal con partículas esféricas y con una distribución de tamaños estrecha inferior a los 30 nm. Además, puesto que se pueden distinguir partículas con dos tonalidades de grises distintas se podría pensar que éstas poseen una composición distinta entre sí, es decir, unas podrían corresponder a CGO y otras a NiO, sin embargo, tras realizar un análisis EDAX sobre

las mismas puede comprobarse que su composición analítica es similar como se representa en la tabla 5.2, y además coherente con las proporciones de NiO y CGO fijadas desde un primer momento en el caso particular de NiO50-CGO50. Estos resultados se confirman con la observación de los polvos a mayores aumentos, figura 5.6.c, donde además de observar perfectamente los distintos planos cristalinos se observa que las zonas con una tonalidad más oscura corresponden simplemente a la existencia de superposiciones entre partículas.

**Tabla 5.2.** *Análisis composicional EDAX sobre cristalitos con distintas tonalidades de polvo NiO50-CGO50 calcinado.*

Elemento	Claros		Oscuros	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
Ce	50.8	30.5	51.5	32.45
Gd	5.6	3.0	5.7	3.20
Ni	43.60	66.5	42.8	64.35
Total	100	100	100	100

Los tamaños de partícula determinados a partir de micrografías TEM están de acuerdo con los obtenidos a partir de los valores de superficie específica obtenidos por BET,  $d_s$ , (según la ecuación 4.9). En la tabla 5.3 se observa que aunque en todos los casos se obtienen polvos nanométricos, existe una evolución en función del contenido en NiO.

Así, el tamaño de partícula de los polvos con un mayor contenido en NiO es algo inferior a la de aquellos que poseen un menor contenido en NiO y en consecuencia estos polvos de menor tamaño de partícula poseen una superficie específica superior.



Experimentalmente se ha podido comprobar que cuanto mayor es la cantidad de níquel presente en la solución precursora de partida, más energética es la reacción de autocombustión que tiene lugar, y a priori, se podría predecir que dichos polvos tendrían un menor tamaño de partícula.

**Tabla 5.3.** *Características principales de los polvos precursores calcinados.*

Composición	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Tamaño part. (Coulter) d <sub>50</sub> (μm)	Superficie específica S (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño part. (BET) d <sub>s</sub> (nm)	Tamaño part. (MET) d <sub>MET</sub> (nm)
NiO50-CGO50	6.98	1.48	29.0	30	30 <sup>±10</sup>
NiO45-CGO55	7.03	1.56	18.7	46	40 <sup>±10</sup>
NiO40-CGO60	7.01	1.58	14.5	60	55 <sup>±10</sup>

Al igual que ocurría en los polvos CGO y como ya fue comentado en el capítulo 4, la distribución de tamaños, así como el tamaño promedio medido mediante la técnica Coulter difiere considerablemente respecto al calculado mediante otras técnicas. El hecho de que las partículas sean nanométricas conlleva, como se ha explicado anteriormente, una elevada energía superficial que da lugar a que las partículas interactúen entre sí formando agregados cristalinos. Es decir, lo que realmente se está midiendo mediante esta técnica es el tamaño medio de aglomerado y no el de partícula.

Por tanto, los resultados obtenidos indican que existe un cierto nivel de aglomeración de las partículas, incluso después de la molienda, hecho que se confirma con la observación de los polvos calcinados mediante microscopía de emisión de campo. En la figura 5.7 se representan micrografías de emisión de campo de los tres composites estudiados a distintos aumentos. Aquí se puede comprobar que los polvos

calcinados se encuentran formando aglomerados cristalinos, de un tamaño promedio aproximado de  $\approx 1.5 \mu\text{m}$  (acorde con el tamaño promedio de partícula medido mediante la técnica Coulter) y que dichos aglomerados están formados a su vez de partículas más pequeñas a nivel nanométrico, inferior o próximas a los 50 nm, según el caso, datos coherentes con los calculados a partir de la superficie específica y densidad teórica de los polvos.

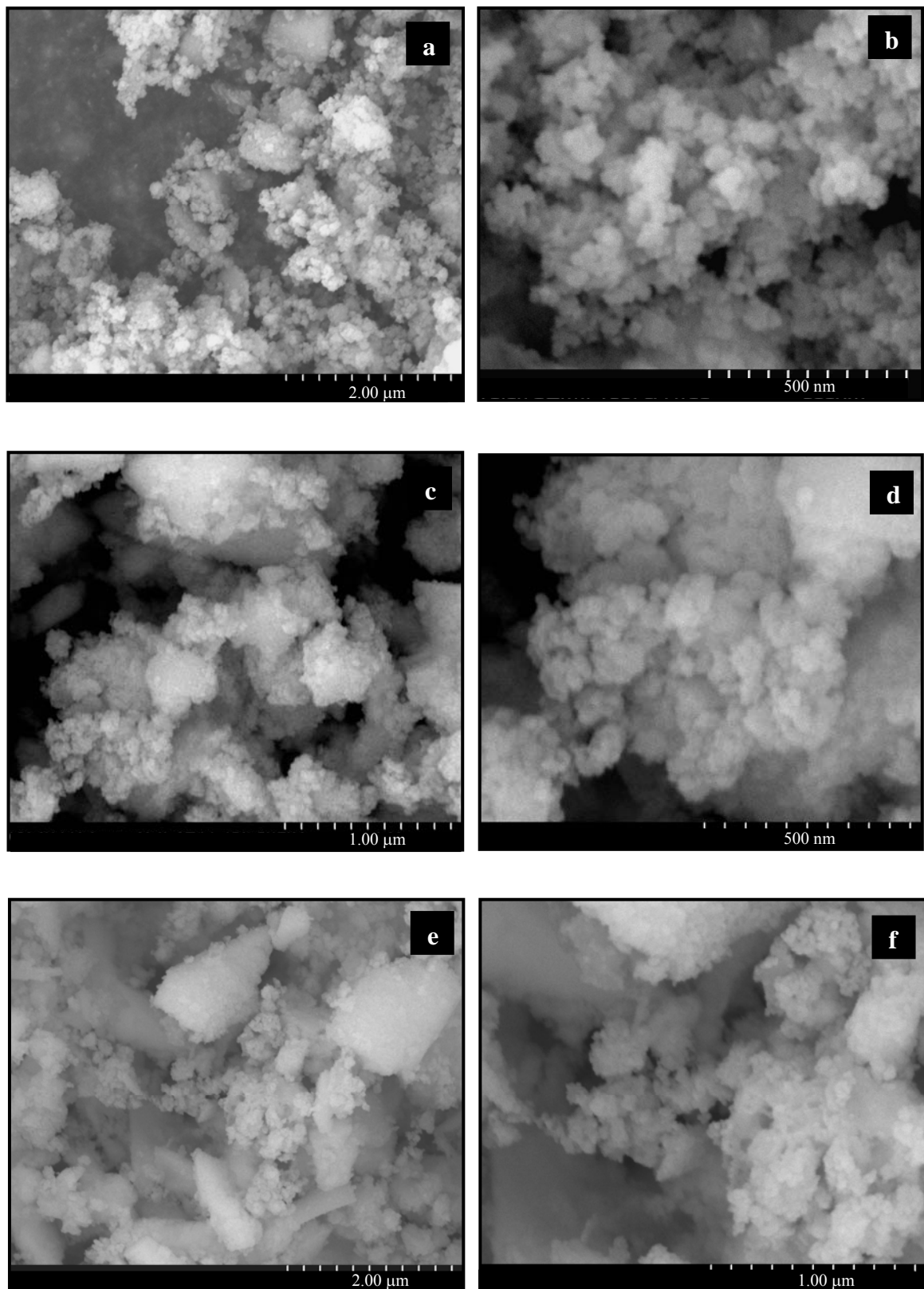
#### **5.4.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE AGLOMERADO**

Los polvos calcinados a 800°C durante 60 min y molidos en atricción durante 2h en etanol fueron caracterizados mediante la técnica del Coulter para conocer la distribución de tamaños de partícula de los aglomerados.

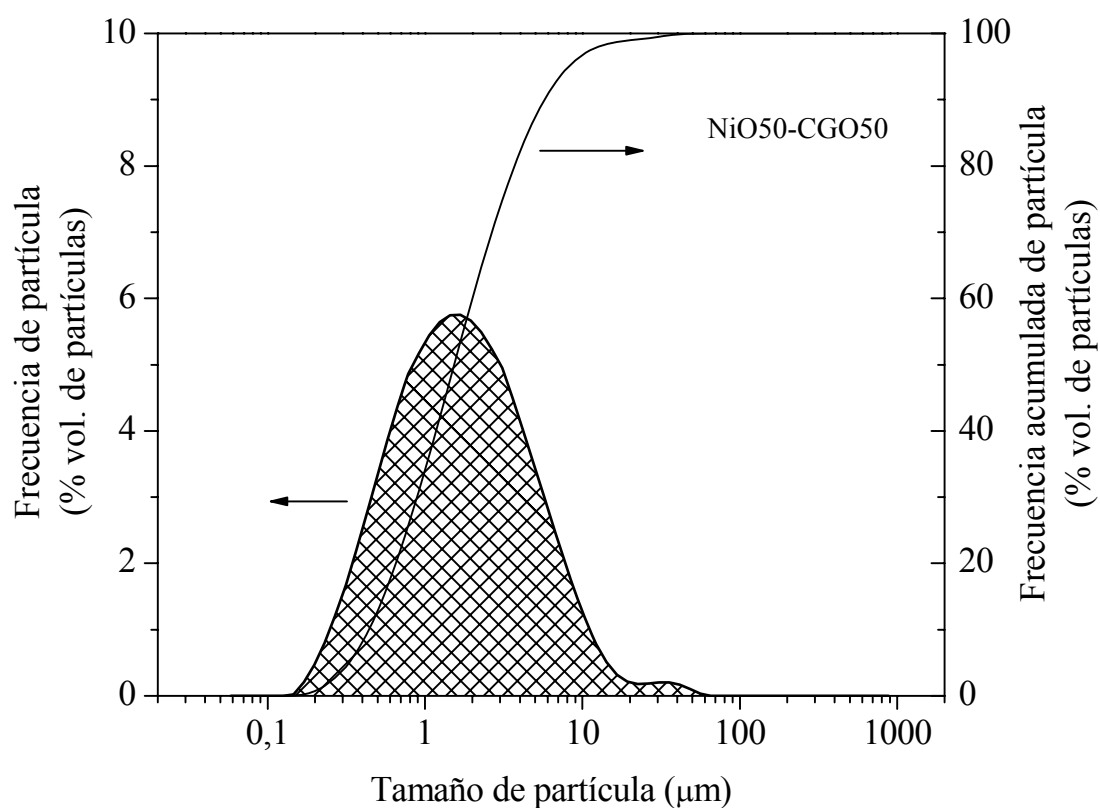
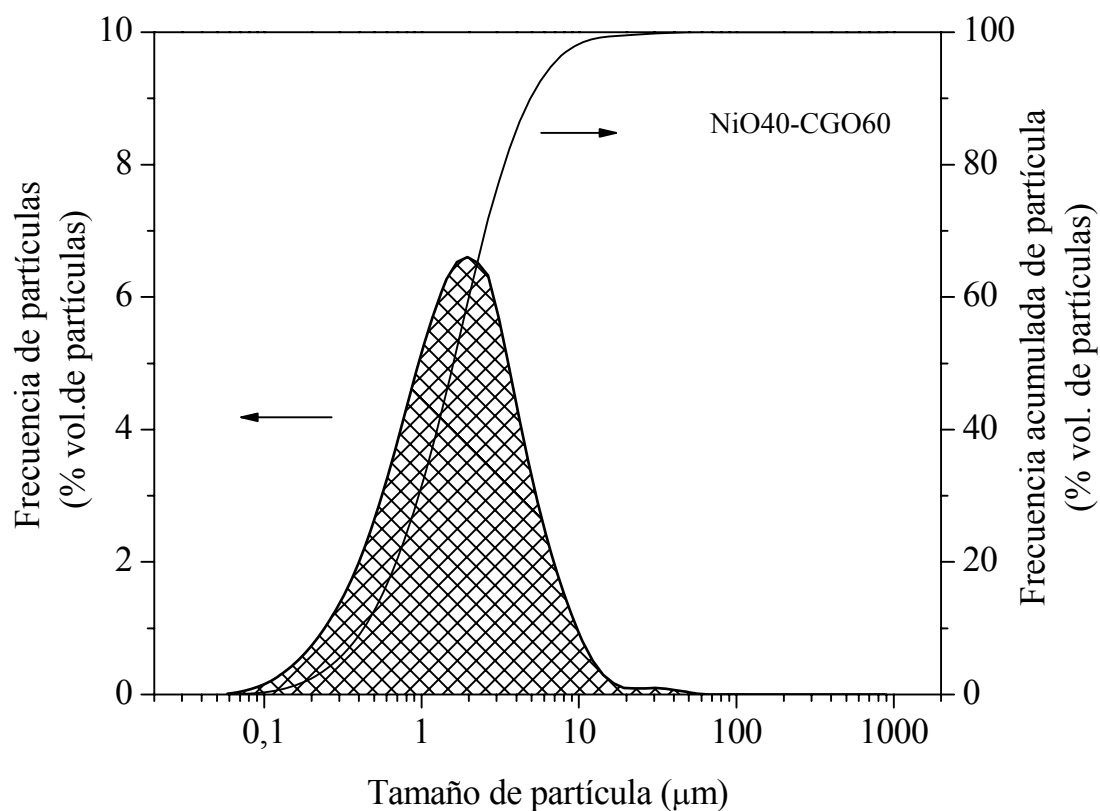
El hábito de las curvas de distribución de tamaño de partícula (realmente tamaño medio de aglomerado, como se ha especificado anteriormente) es prácticamente idéntico para el caso de las composiciones más ricas en CGO, NiO40-CGO60 y NiO45-CGO55. En cambio, si se comparan estas curvas con la correspondiente a la composición con un contenido en NiO del 50% en peso, NiO50-CGO50, existen ligeras diferencias, claramente observables a partir de la figura 5.8.

En rasgos generales puede deducirse que en ambos casos las curvas reflejan una distribución unimodal de aglomerados en un rango de 0.1-20  $\mu\text{m}$  con una cola correspondiente a aglomerados más gruesos entre 20-60  $\mu\text{m}$ .

En el caso de los polvos NiO50-CGO50 dicha distribución es más ancha y posee un mayor número de aglomerados gruesos si se comparan con las curvas correspondientes a los polvos con un menor contenido en NiO.



**Figura 5.7.** Micrografías de emisión de campo de los polvos calcinados a 800°C durante 60 min (a y b) NiO50-CGO50, (c y d) NiO45-CGO455 y (e y f) NiO40-CGO60.

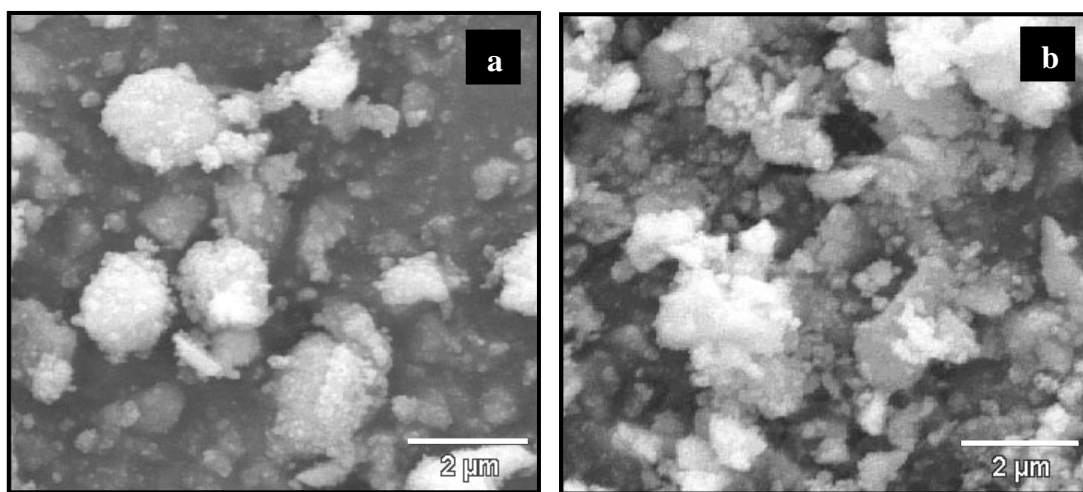


**Figura 5.8.** Curva de distribución de tamaños y tamaño medio de partículas para los polvos calcinados a 800°C/1h y molidos atrición.

Sin embargo, puesto que el número de aglomerados de menor tamaño es más numeroso, finalmente el tamaño de aglomerado promedio es muy similar en todos los casos, siendo aproximadamente de  $1.5\ \mu\text{m}$  (valor coherente con el tamaño promedio de los aglomerados observados mediante microscopía electrónica de barrido).

En la figura 5.9 se muestran dos micrografías MEB típicas para cada uno de estos dos polvos, NiO50-CGO50 y NiO40-CGO60. Se observa que el tamaño de los aglomerados coincide con el dado anteriormente y que además se trata de aglomerados esféricos y blandos, como se comprobó en una molienda posterior.

La obtención de un polvo fino con una distribución de tamaños de aglomerados estrecha y muy blandos ha sido posible gracias a un estricto control de la temperatura del tratamiento térmico durante la formación de la resina polimérica. Esto se ha conseguido mediante una velocidad de calentamiento muy lenta y con una agitación vigorosa que permite la eliminación gradual de los gases producidos y evita que en zonas puntuales del gel exista un aumento muy brusco de la temperatura que en consecuencia podría provocar de manera localizada una ignición no deseada.



**Figura 5.9.** Micrografías obtenidas por MEB del polvo calcinado a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 60 min (a) NiO50-CGO50 y (b) NiO40-CGO60.

## **5.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS EN VERDE**

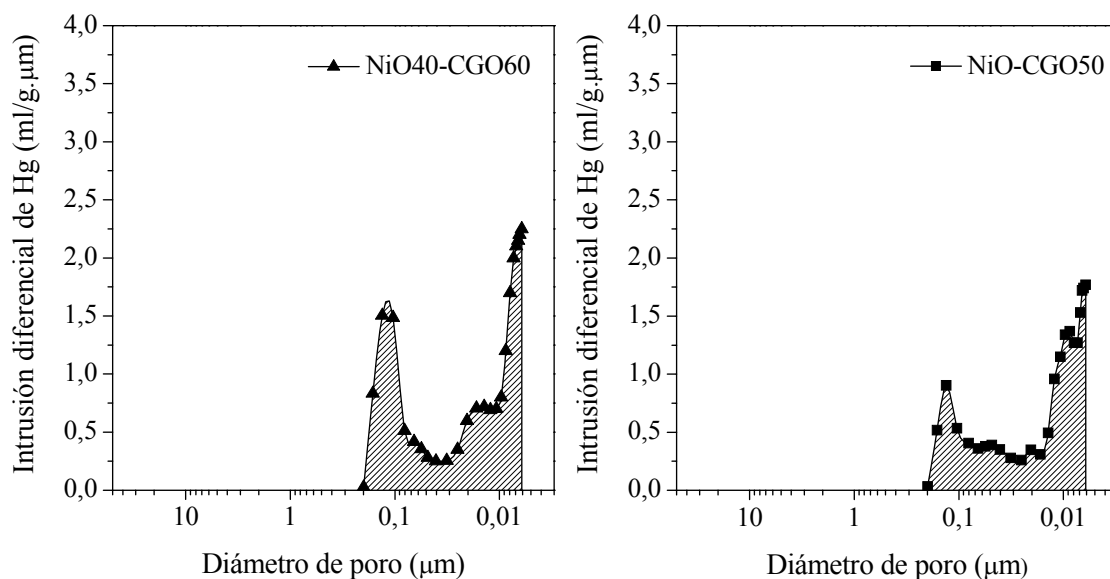
A partir de las observaciones realizadas se puede predecir que a priori estas características permitirán obtener compactos con una alta densidad en verde y con una porosidad uniforme y pequeña, especialmente en el caso NiO50-CGO50 donde los aglomerados adoptan una estructura esférica y que son mecánicamente débiles.

La figura 5.10 muestra las curvas de distribución de tamaños de poro de los compactos en verde correspondientes a las composiciones NiO50-CGO50 y NiO40-CGO60. La curva correspondiente al compacto NiO45-CGO55 no se representa por ser similar al composite con un 40% en peso de NiO.

En ambos casos la distribución de tamaños de poros es bimodal, con dos máximos localizados en  $\approx 0.1 \mu\text{m}$  y  $\leq 6 \text{ nm}$ . La ausencia de poros de diámetro superior a 100 nm, evidencian la no presencia de poros entre aglomerados, y por tanto confirma que los aglomerados que contenían los polvos calcinados eran tan blandos que se han roto durante la compactación.

En cuanto a la distribución de poros que se obtiene, los de menor diámetro estarán asociados a porosidad entre cristalitos y los de mayor tamaño a porosidad entre partículas.

Aunque en ambos casos el hábito de las curvas es similar, la distribución bimodal de tamaños de poros es más definida en el caso de los compactos con un menor contenido en níquel. Además, para estos casos se observa la tendencia de una mayor presencia de poros de un diámetro inferior al límite de detección del porosímetro. Estos resultados indicarían *a priori* que los compactos NiO40-CGO60 y NiO45-CGO55 comenzarán a densificar a una temperatura ligeramente inferior.

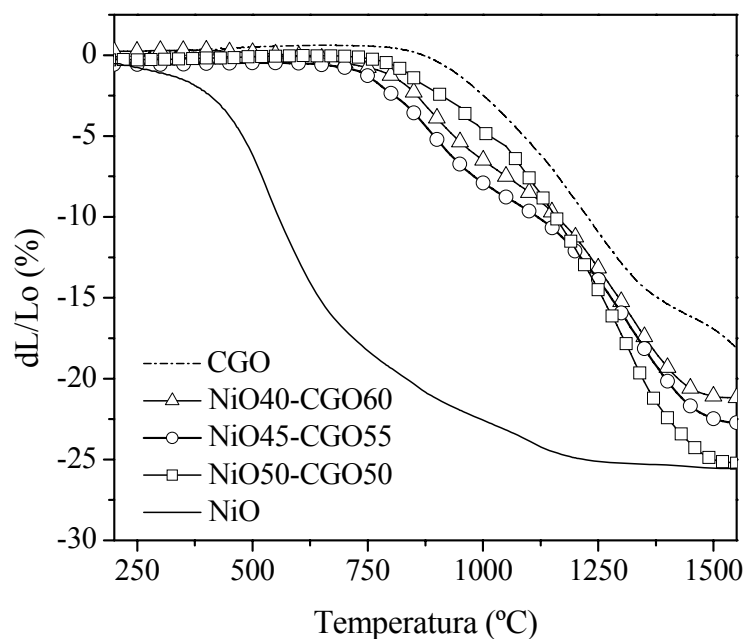


**Figura 5.10.** Distribución de tamaños de poro de las muestras compactadas de composición NiO40-CGO60 y NiO50-CGO50.

## 5.6. PROCESO DE SINTERIZACIÓN

El comportamiento de los compactos de NiO-CGO durante la sinterización ha sido estudiado mediante ensayos de dilatometría en aire desde temperatura ambiente hasta 1550°C, a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 y 2°C/min, respectivamente.

Las curvas de contracción lineal y de velocidad de contracción lineal,  $(d(dL/L_o)/dT)$ , en función de la temperatura de sinterización se representan en la figura 5.11 y 5.13, respectivamente. Además, en la figura 5.11 y para comparar, se ilustra también la curva de contracción lineal correspondiente al CGO y NiO puros, ambos proceden de un polvo comercial, óxido de ceria-gadolinia 90-10 LSA, Rhodia (CGO) y Merck (NiO).



**Figura 5.11.** *Curvas de contracción lineal correspondientes a los materiales indicados.*

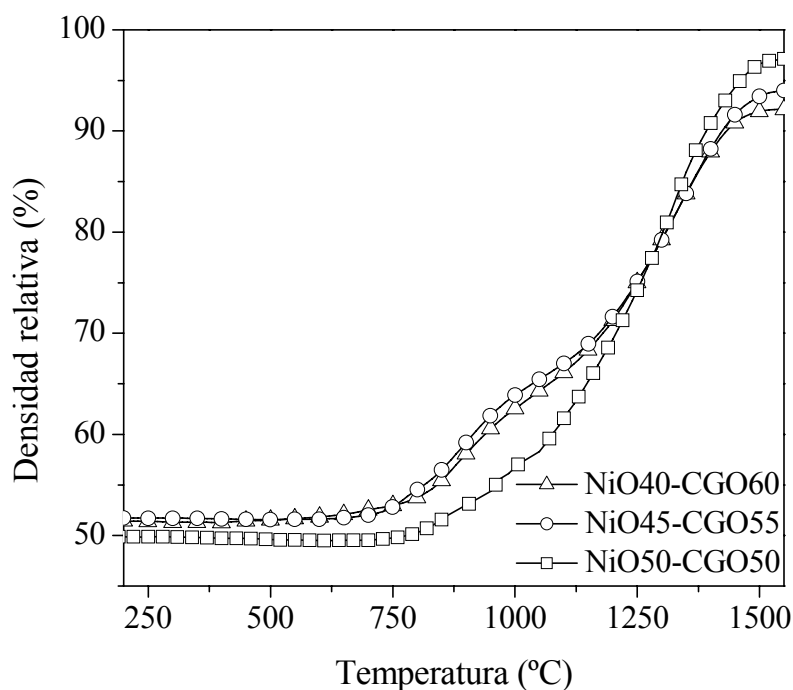
De la observación de estas curvas se deduce que la densificación de los composites está influenciada por el contenido en NiO que exista en el mismo. Los composites con un menor contenido en NiO comienzan a densificar a una temperatura relativamente inferior, 700°C frente a 800°C, de los de mayor contenido en NiO. Este fenómeno es debido a las diferentes distribuciones de tamaño de poro según el composite considerado y confirmaría las predicciones realizadas en el apartado anterior, es decir, que un composite con un mayor número de poros de menor diámetro comienza a densificar a una temperatura relativamente inferior.

La temperatura a la cual se alcanza el final de la contracción apenas presenta grandes diferencias, aunque sí se puede observar una ligera tendencia a disminuir conforme aumenta el contenido en NiO. Además, una vez finalizado el ensayo dilatométrico a 1550°C, cuanto mayor es el contenido del óxido metálico en el composite mayor es la contracción y la densidad relativa final que alcanzan los mismos,



96.8., frente a 93.8 y 92.07% dens. rel de los composites con un 50, 45 y 40% en peso de NiO, respectivamente.

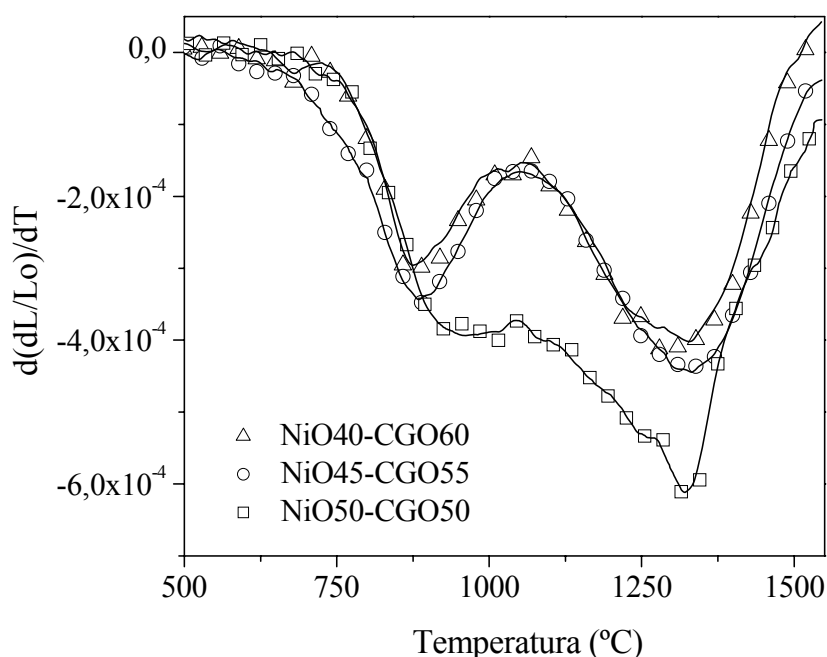
En la figura 5.12 se representa la curva de densificación teórica en función de la temperatura de sinterización, obtenida según la ecuación 4.2.15, a partir de la curva 5.11 y de los valores de densidad en verde (~50% dens. rel.) y teórica (tabla 5.3) de cada uno de los composites. Como se observa de la gráfica 5.11, la CGO pura comienza a densificar a temperaturas superiores a la cual lo hacen las cerámicas de NiO y además estas últimas lo hacen a una velocidad mucho mayor. En consecuencia, los polvos precursores con una cantidad superior de NiO alcanzarán unas densidades finales más elevadas tras un similar tratamiento térmico.



**Figura 5.12.** Curvas de densificación teórica en función de la temperatura de sinterización de los composites indicados.

En cuanto a la curva de velocidad de contracción, figura 5.13, el comportamiento nuevamente es muy similar en todos los casos, y especialmente en los casos del NiO40-CGO60 y NiO45-CGO55 en los que las curvas son prácticamente idénticas. Así, la existencia de dos máximos de velocidad de contracción claramente diferenciados indican que el proceso de densificación tiene lugar en dos etapas.

El primer pico aparece en torno a los 875°C y es pequeño y ancho. Conforme aumenta el contenido de NiO hacia el 50% en peso, éste se desplaza hacia temperaturas más elevadas y es más pronunciado. Este comportamiento indica una densificación más gradual. El segundo pico, correspondiente a la temperatura de máxima contracción aparece en torno a los 1350°C en las tres composiciones.



**Figura 5.13.** Velocidad de contracción en función de la temperatura de sinterización de los composites indicados.

Estos resultados indican que a pesar de que la temperatura máxima de contracción no depende de la cantidad de NiO que exista en el composite, sí que depende de ésta la anchura del rango de temperaturas de densificación y la velocidad de contracción. Así, dicho rango es más estrecho y la velocidad de contracción es mayor, pasando de un factor 4 a 6, en las muestras con un mayor contenido en NiO (NiO50-CGO50).

La aparición de dos máximos relativos de la velocidad de contracción en la sinterización de los composites, está relacionada con la composición química del material y el empaquetamiento de las partículas del compacto en verde. La primera etapa de sinterización (primer máximo) está asociada a la sinterización de las partículas dentro de los aglomerados (sinterización intra-aglomerado) y por tanto, corresponde con la eliminación de los poros más pequeños. Mientras que la sinterización entre aglomerados, eliminación de poros más grandes, comienza a temperaturas superiores dentro del segundo dominio de rápida densificación.

De acuerdo a los resultados obtenidos se confirman las predicciones realizadas a partir de la distribución de tamaños de poros, y es que una buena densificación está fuertemente relacionada con la distribución de tamaños de poro. Así, la ausencia de grandes aglomerados que impiden la aparición de poros de gran tamaño y el hecho de que estos aglomerados sean mecánicamente débiles, dan lugar a compactos altamente densificables.

En segundo lugar, se puede resumir que de acuerdo a la teoría de Kingery y François [20], los poros más pequeños se eliminan a temperaturas más bajas y los más grandes lo harán a temperaturas más elevadas. Además, en el caso de los compactos NiO50-CGO50 donde la distribución bimodal de tamaños promedio de poros es más

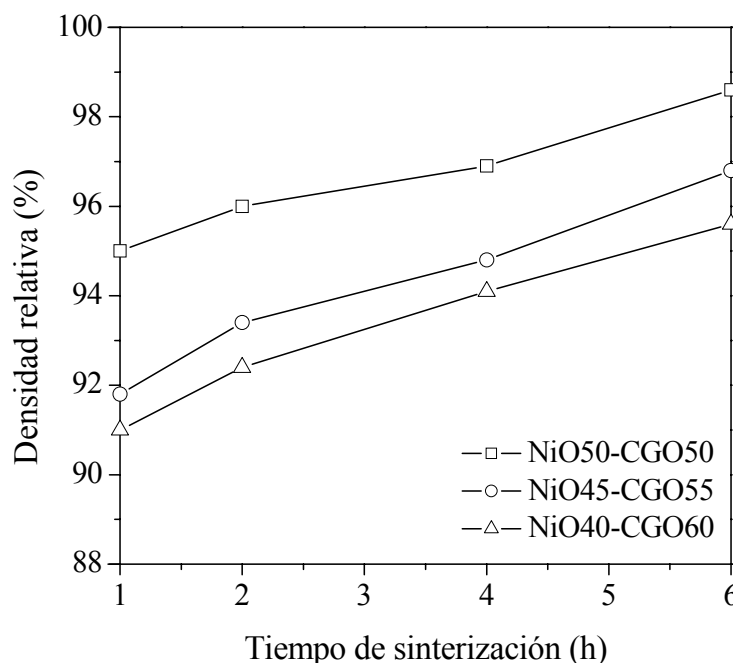
difusa, el proceso de densificación y en consecuencia la eliminación de los poros, se lleva cabo de una manera más gradual.

Por último, el hecho de que exista una ligera diferencia en la contracción que presentan las tres composiciones (con una distribución de tamaños de poro muy similar), hace pensar que las características de sinterabilidad del polvo NiO afectan de manera significativa a la sinterización de los composites NiO-CGO, y esto conduce a una microestructura en la cual la contracción más alta de las partículas de NiO atrapadas dentro de una red CGO promueven el proceso de densificación de los composites [1].

## **5.7. DENSIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

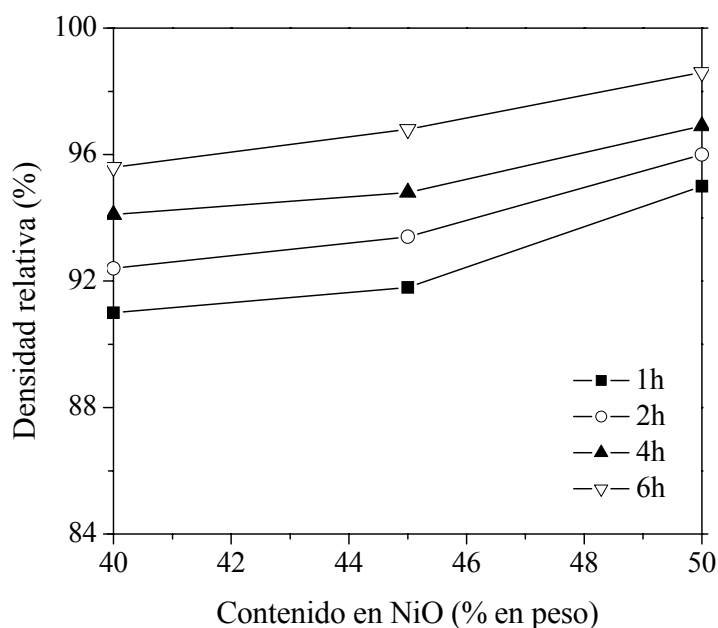
### **5.7.1. DENSIFICACIÓN ISOTÉRMICA**

El efecto del NiO en la densificación de las muestras de CGO también se hizo patente en el estudio de la evolución de la densidad en función del tiempo de sinterización, figura 5.14. La temperatura de sinterización seleccionada ha sido de 1350°C, puesto que de acuerdo a los análisis dilatométricos, es la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de densificación. En general, y como era de esperar, la densidad de las muestras sinterizadas aumenta con el tiempo de sinterización. Se observa cómo con tan sólo un palier de 1h es posible conseguir en las muestras con un contenido del 50% en peso de NiO densidades relativas del orden de 97%, en cambio para alcanzar una densidad relativa semejante en las muestras con un menor contenido en el óxido metálico será necesario un tiempo de sinterización superior a las 6h.



**Figura 5.14.** Densidad relativa de los composites sinterizados a 1350°C en función del tiempo de sinterización.

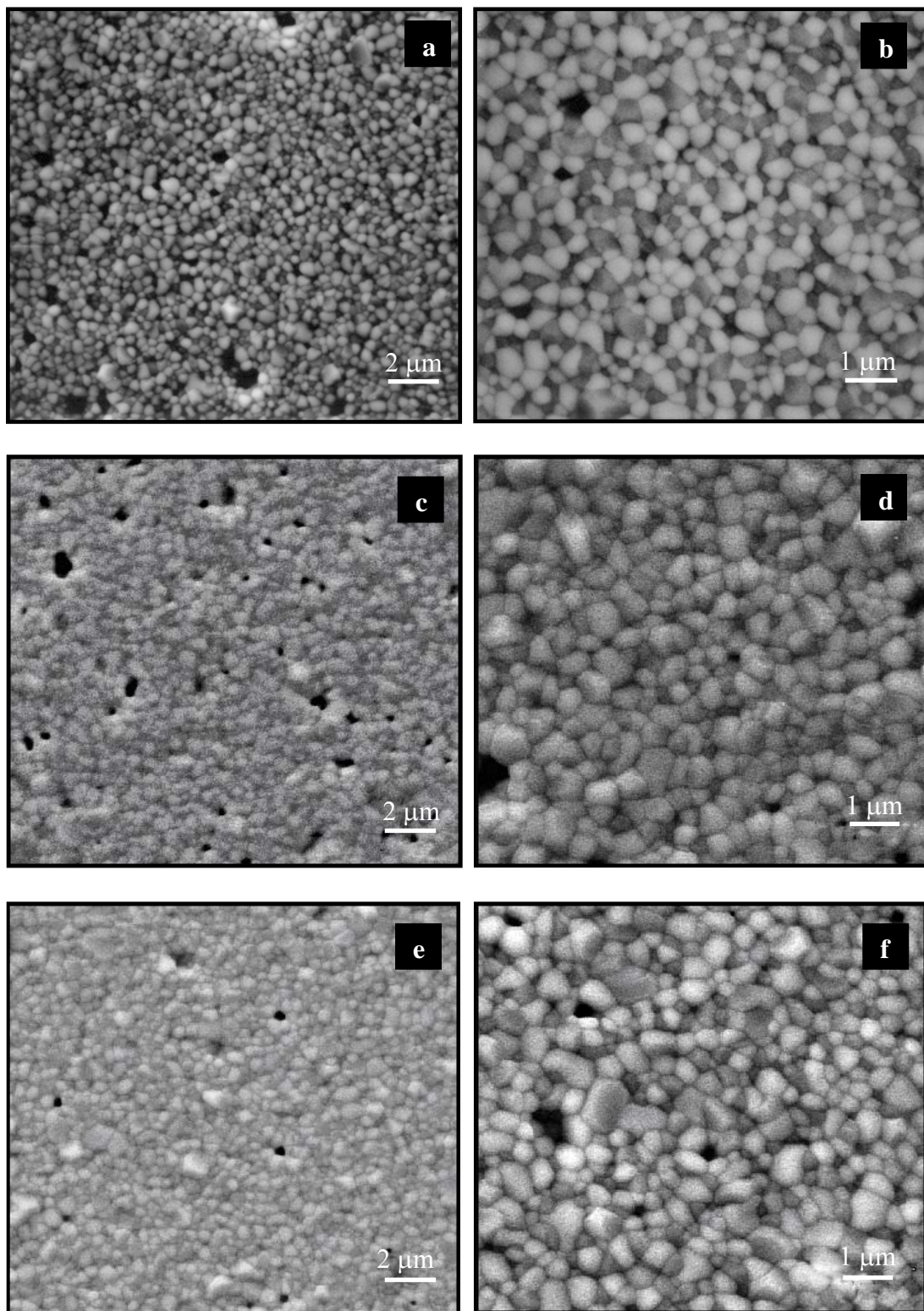
En este sentido, y como se observa claramente en la figura 5.15, para unas condiciones de sinterización bien definidas la densidad relativa de los composites se incrementa ligeramente con el contenido del óxido metálico hasta el 45% en peso, mientras que una cantidad adicional en NiO produce un aumento brusco en la densificación y una mayor contracción lineal de los composites, tal y como revelan los ensayos dilatométricos en la figura 5.11. Por tanto, si bien la mejora en la densificación no puede ser atribuida a las inmejorables características de sinterabilidad del Ni, sí que puede ser explicada por las características de sinterabilidad de la fase NiO, que aun siendo peores que las de Ni siguen siendo mejores que las correspondientes a un material cerámico refractario como es el CGO.



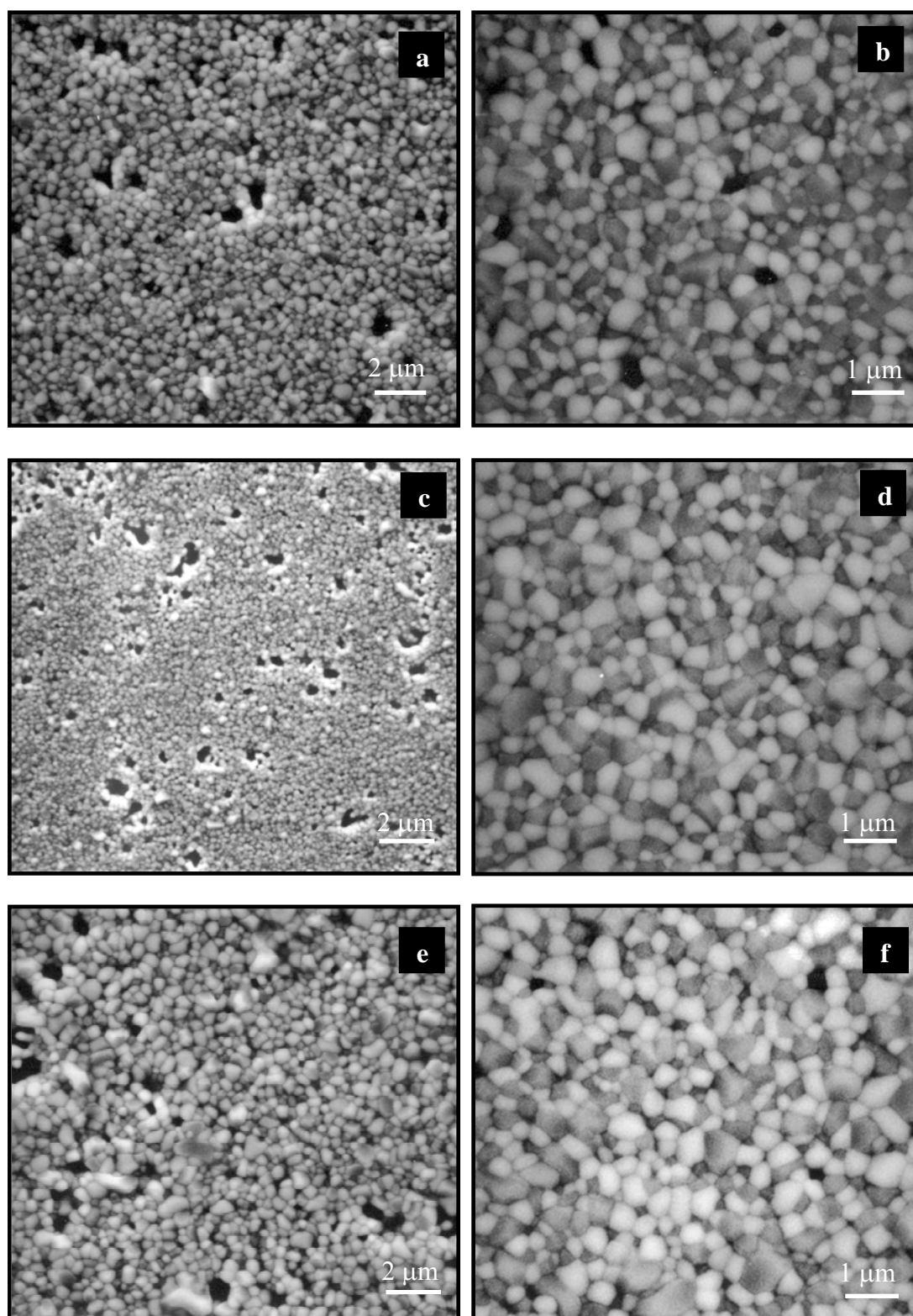
**Figura 5.15.** Densidad relativa de los composites sinterizados a 1350°C en función del contenido en peso de NiO.

### 5.7.2. DESARROLLO MICROESTRUCTURAL Y EVOLUCIÓN DE TAMAÑO DE GRANO

En las figuras 5.16-5.18 se muestran las micrografías obtenidas por MEB correspondientes a las superficies pulidas de los diferentes composites NiO-CGO sinterizados a 1350°C durante 2, 4 y 6h. En estas microestructuras, se observa una ligera mejora en la densificación conforme aumenta el tiempo de sinterización y el contenido en NiO. En ningún caso se observan crecimientos de grano exagerados o engrosamiento en las partículas, no existiendo porosidad intragranular, como era de esperar al partir de un polvo muy homogéneo y sin la presencia de grandes aglomerados. La porosidad existente se localiza en los bordes de grano y puntos triples.

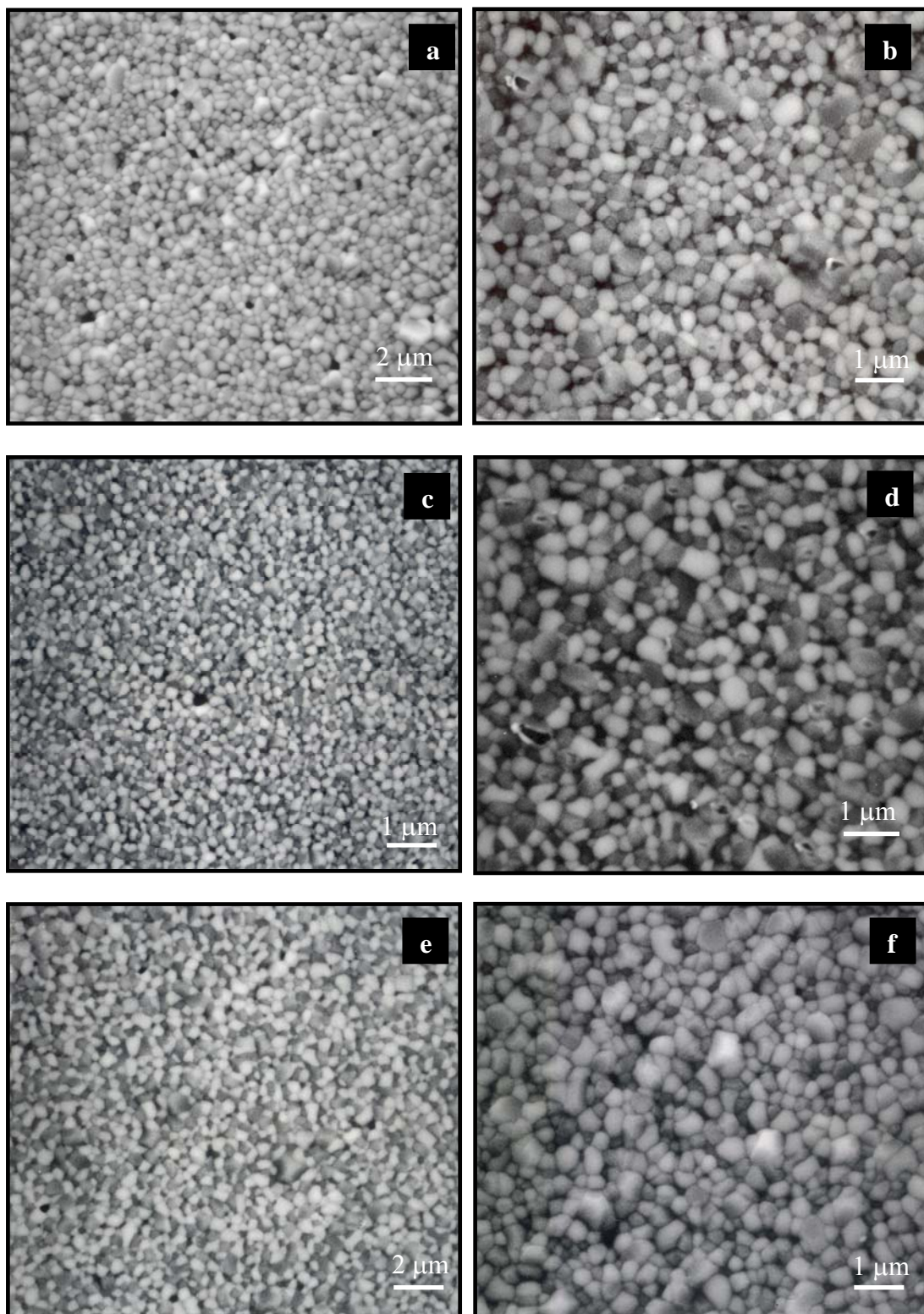


**Figura 5.16.** Micrografías obtenidas por MEB de composites NiO40-CGO60 sinterizados a 1350°C durante 2 (a y b), 4 (c y d) y 6h (e y f).



**Figura 5.17.** Micrografías obtenidas por MEB de composites NiO45-CGO55 sinterizados a 1350°C durante 2 (a y b), 4 (c y d) y 6h (e y f).





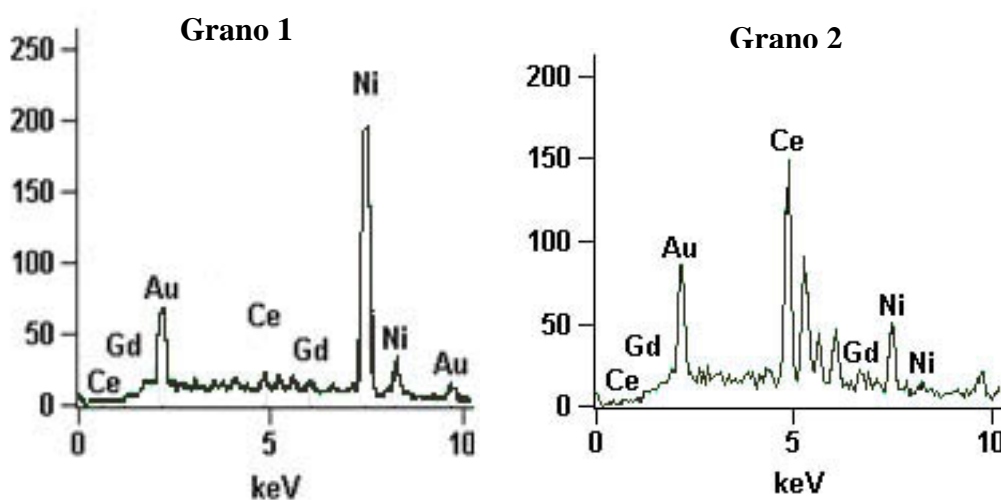
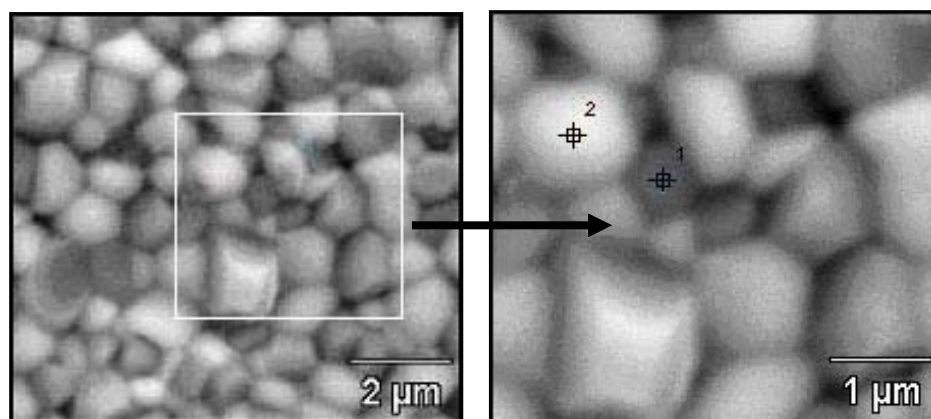
**Figura 5.18.** Micrografías obtenidas por MEB de composites NiO50-CGO50 sinterizados a 1350°C durante 2 (a y b), 4 (c y d) y 6h (e y f).

En todos los casos se obtienen unas microestructuras densas de pequeño tamaño de grano y con una distribución muy homogénea de dos fases interconectadas entre sí, granos oscuros y claros. Puesto que el futuro ánodo cermet posee una estructura muy compleja, es decir, las redes de Ni y CGO proporcionan separadamente el soporte que permite la conducción electrónica e iónica, respectivamente, dichas redes deben estar lo más interconectadas posibles. En este sentido, se obtienen unos composites NiO-CGO con unas microestructuras, *a priori*, ideales desde el punto de vista del cermet final

Además, mediante electrones retrodispersados es posible distinguir ambas fases, CGO y NiO, con relativa claridad. Así existen dos tipos de granos según su tonalidad, unos más oscuros y otros más claros. Para poder realizar un análisis EDAX más preciso sobre los distintos granos y así conocer su composición química, se ha sinterizado en aire a 1500°C durante 5h un composite NiO50-CGO50 cuya micrografía junto con el análisis composicional obtenido se representa en la figura 5.19.

Este análisis revela que los granos más oscuros se corresponden con una fase NiO mientras que los granos más brillantes se asocian a una fase CGO. A pesar de que el análisis EDAX sobre el grano oscuro revele una pequeña cantidad de fase CGO (4.68%) además de la fase mayoritaria NiO, el hecho de que el tamaño de grano sobre el que se ha realizado el análisis sea pequeño y de que además el análisis composicional sobre el grano claro no revele la existencia de una cantidad apreciable de NiO disuelta en el grano CGO, hace pensar que este porcentaje composicional de CGO encontrado en el grano cuya fase mayoritaria es NiO sea debido a un posible análisis parcial de otro grano contiguo cuya fase mayoritaria sea CGO.

Estas suposiciones son además confirmadas mediante DRX, puesto que como ya se ha comentado anteriormente y además como está reportado en la literatura [17, 18] no tiene lugar la solubilidad de NiO en CGO y viceversa.



	Grano 1 (oscuro)	Grano 2 (claro)
	% Compuesto	% Compuesto
NiO	95.32	0.20
CeO <sub>2</sub>	4.43	94.13
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	5.67

**Figura 5.19.** Micrografía MEB por electrones retrodispersados y análisis EDAX de un composite NiO50-CGO50 sinterizado a 1500°C durante 5h.

La evolución del tamaño de grano a una temperatura de 1350°C en función del tiempo de sinterización ha sido estudiado a partir de las micrografías obtenidas por MEB de superficies pulidas y atacadas térmicamente. Debido al pequeño tamaño de grano en todos los composites y con la finalidad de obtener unos valores lo más precisos posibles, se comparan los valores de tamaño de grano medidos por dos métodos distintos, el de la línea de intersección y utilizando un analizador de imagen. De este modo, como se observa en la tabla 5.4, aunque el tamaño de grano medido mediante el método de intersección lineal es por lo general ligeramente inferior al obtenido mediante el analizador de imagen, dichas diferencias se encuentran dentro de los márgenes de error.

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que el tamaño de grano de la fase CGO apenas varía con el tiempo ( $0.35^{\pm 0.05}$   $\mu\text{m}$ ), es decir, el crecimiento de grano es despreciable. Éste es un fenómeno atípico y contrario a lo reportado en la literatura, donde lo normal es que en una cerámica CGO, incluso en estas condiciones de sinterización, aumente el tamaño de grano con el tiempo de manera apreciable. Además, conforme aumenta el contenido en NiO el tamaño de grano de la fase CGO en dicho composite disminuye ligeramente. Este aspecto se pone de manifiesto con más claridad en la figura 5.20, donde se representan para cada composite sinterizado a 1350°C durante 2h distribuciones típicas de tamaño de grano para cada fase.

Estos hechos experimentales indican que la presencia de granos de NiO en el composite inhibe el crecimiento de los granos CGO, es decir, los granos de NiO, de pequeño tamaño, pueden bloquear el crecimiento de los granos CGO, ligeramente más grandes. Dicho fenómeno se conoce comúnmente como efecto *pinning o bloqueante*. Una afirmación muy similar para el caso de un cermet Ni-YSZ fue reportada por Dees y col. [2].

**Tabla 5.4.** Evolución de tamaño de grano en función del tiempo de sinterización.

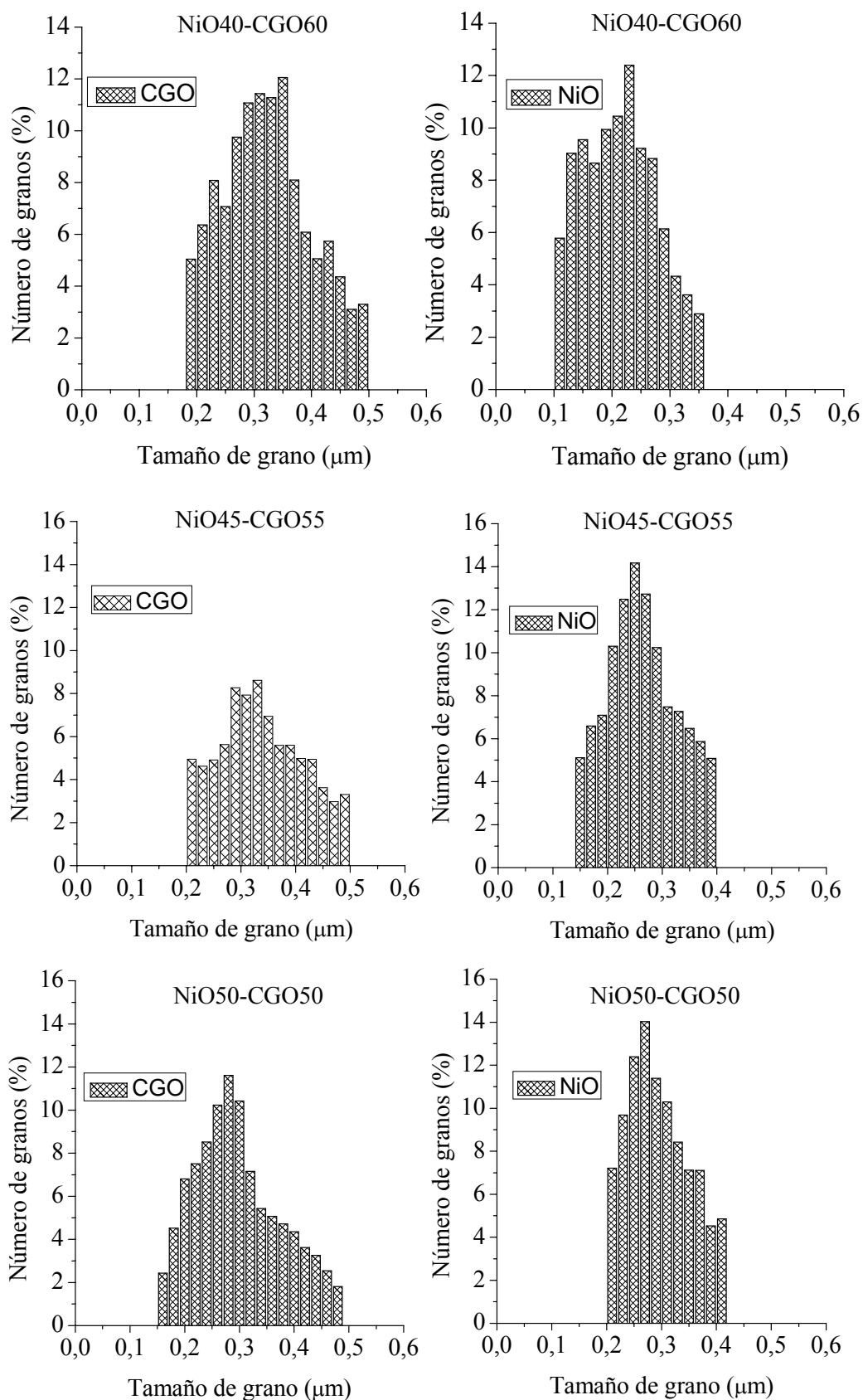
NiO40-CGO60		1350°C	Tiempo de sinterización (h)			
			1	2	4	6
CGO	Método de	línea de intersección	$0.35^{\pm 0.2}$	$0.35^{\pm 0.17}$	$0.38^{\pm 0.19}$	$0.42^{\pm 0.15}$
NiO			$0.27^{\pm 0.12}$	$0.28^{\pm 0.11}$	$0.30^{\pm 0.15}$	$0.31^{\pm 0.11}$
CGO	Analizador	imagen	$0.33^{\pm 0.13}$	$0.35^{\pm 0.15}$	$0.37^{\pm 0.14}$	$0.40^{\pm 0.12}$
NiO			$0.23^{\pm 0.10}$	$0.25^{\pm 0.11}$	$0.28^{\pm 0.09}$	$0.29^{\pm 0.12}$

NiO45-CGO55		1350°C	Tiempo de sinterización (h)			
			1	2	4	6
CGO	Método de	línea de intersección	$0.30^{\pm 0.22}$	$0.34^{\pm 0.21}$	$0.35^{\pm 0.17}$	$0.39^{\pm 0.16}$
NiO			$0.25^{\pm 0.11}$	$0.28^{\pm 0.14}$	$0.28^{\pm 0.17}$	$0.29^{\pm 0.12}$
CGO	Analizador	imagen	$0.29^{\pm 0.13}$	$0.3^{\pm 0.1}$	$0.34^{\pm 0.14}$	$0.39^{\pm 0.13}$
NiO			$0.24^{\pm 0.12}$	$0.26^{\pm 0.12}$	$0.28^{\pm 0.09}$	$0.29^{\pm 0.10}$

NiO50-CGO50		1350°C	Tiempo de sinterización (h)			
			1	2	4	6
CGO	Método de	línea de intersección	$0.28^{\pm 0.21}$	$0.32^{\pm 0.23}$	$0.31^{\pm 0.21}$	$0.39^{\pm 0.15}$
NiO			$0.24^{\pm 0.10}$	$0.29^{\pm 0.16}$	$0.3^{\pm 0.21}$	$0.33^{\pm 0.18}$
CGO	Analizador	imagen	$0.26^{\pm 0.13}$	$0.28^{\pm 0.1}$	$0.29^{\pm 0.14}$	$0.37^{\pm 0.13}$
NiO			$0.27^{\pm 0.11}$	$0.28^{\pm 0.08}$	$0.29^{\pm 0.09}$	$0.29^{\pm 0.11}$



**Figura 5.20.** Distribución de tamaños de grano de los diferentes composites NiO-CGO sinterizados a 1350°C durante 2h.

## 5.8. OBTENCIÓN DE CERMETS Ni-CGO

Como ya se ha comentado en la introducción de esta Tesis un buen material anódico debe ser un buen conductor electrónico y además debe ser altamente poroso y permeable para permitir el transporte de los reactantes y los gases producidos durante el funcionamiento de la celda SOFC.

El material que se ha preparado consiste en un composite NiO-CGO, por tanto, para conseguir realmente el material anódico deseable es necesario reducir los composites una vez sinterizados. Será entonces cuando estemos ante un verdadero cermet Ni-CGO.

La temperatura y el tiempo de sinterización del composite juega un papel fundamental en su microestructura y futuro rendimiento. Tal es así que una temperatura o tiempo de sinterización insuficiente puede provocar una escasa conectividad entre las partículas, por el contrario, si son elevados pueden provocar una gran disminución de la porosidad y la coalescencia de las partículas metálicas derivando en una disminución de los TPB y por tanto en la degradación del rendimiento del ánodo. Por estas razones, y de acuerdo a los resultados de densificación obtenidos, así como a partir del estudio de la evolución del crecimiento de grano se eligieron unas condiciones de sinterización de 1350°C durante 2h como idóneas para la obtención del composite NiO-CGO del que se va a partir para preparar el futuro cermet.

El proceso de reducción se llevó a cabo en atmósfera reductora  $N_2-H_2$  al 90 y 10% molar respectivamente. Esta etapa es crítica a la hora de obtener un buen cermet. Por un lado para asegurar una buena conducción electrónica la cantidad de NiO que debe ser reducida a Ni metálico debe ser la máxima posible. Esto se consigue con tiempos largos o temperaturas elevadas durante el proceso de reducción. Sin embargo,

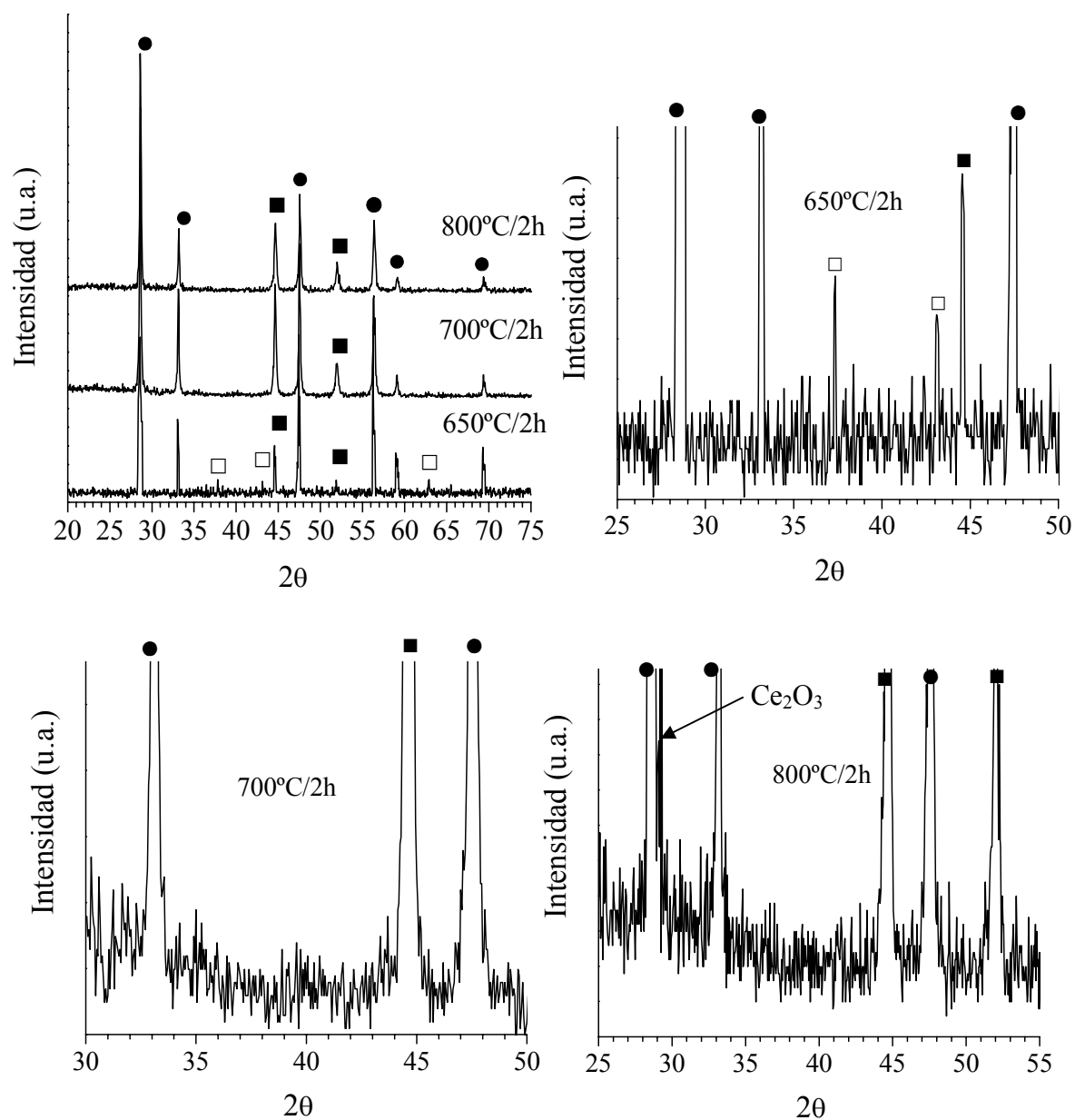
en dicho proceso debe evitarse la reducción de  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  puesto que en ese caso disminuiría la capacidad de conducción iónica del cermet.

En la figura 5.21 se muestran los análisis de difracción de rayos X realizados sobre los cermets NiCGO (obtenidos a partir de composites con un 50% en peso de NiO) tras el proceso de reducción durante 2h a las temperaturas indicadas en cada caso.

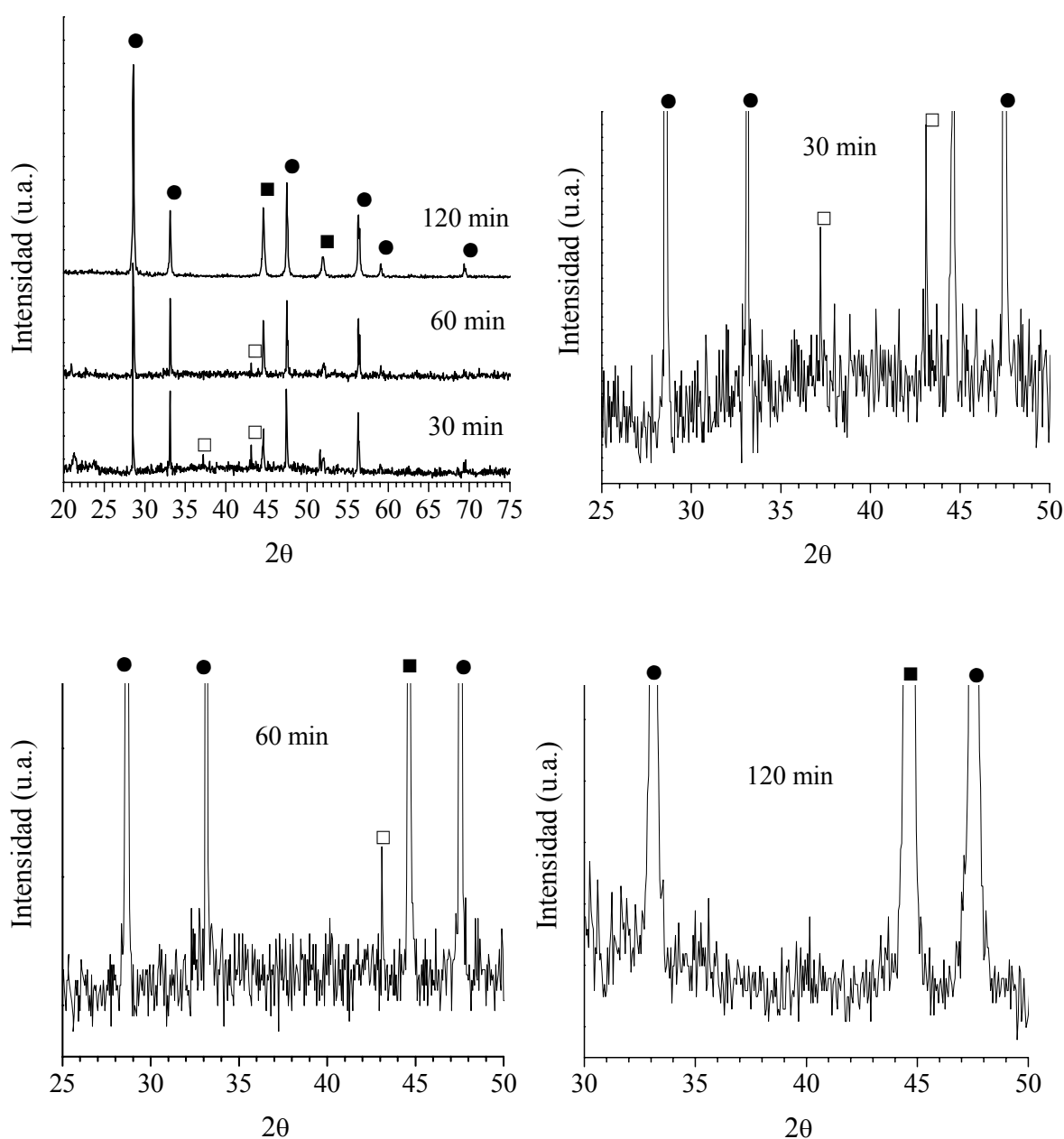
Aunque a priori se obtienen unos resultados muy similares en todos los casos, con picos correspondientes a dos fases claramente diferenciables, CGO y Ni, una observación más detallada permite distinguir diferencias entre ellos. A una temperatura de 650°C hay presentes dos pequeños picos en  $2\theta \approx 37.3$  y 43.2, asociados a NiO sin reducir, mientras que a 800°C aparecen nuevos picos no deseados a  $2\theta \approx 30.4$ , asociados a la fase  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Por tanto, una temperatura de reducción óptima estaría entorno a los 700°C, ya que los únicos picos de difracción existentes se asocian a fases Ni y CGO y no se detecta la presencia de trazas de NiO o  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

En la figura 5.22 se muestran los difractogramas realizados sobre cermets reducidos a 700°C a varios tiempos. En estos casos un tiempo inferior a 120 min, no es suficiente para reducir la totalidad del óxido de níquel presente en la muestra, lo cual se confirma con la presencia de dos pequeños picos en  $2\theta \approx 37.3$  y 43.2 correspondientes a la fase NiO. Por el contrario, cuando la duración del proceso de reducción es de al menos 2h, estos picos desaparecen y además no aparecen trazas de nuevos picos, lo que indica que además de que prácticamente la totalidad del níquel se encuentra como Ni metálico el  $\text{CeO}_2$  no parece reducirse en principio a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, las condiciones de reducción óptimas que se han determinado son de 700°C durante 120 min.





**Figura 5.21.** Difractogramas de rayos X en función de la temperatura de reducción correspondientes a un composite  $\text{NiO}_{50}\text{-CGO}_{50}$  sinterizado a  $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$ .



**Figura 5.22.** Difractogramas de rayos X en función del tiempo de reducción correspondientes a un composite NiO50-CGO50 sinterizado a 1350°C/2h.

Las principales características que debe presentar el composite sinterizado y posteriormente reducido son: un buen contacto entre partículas y la continuidad de las fases NiO y CGO a través de la muestra. Esta última puede ser estimada a partir de los

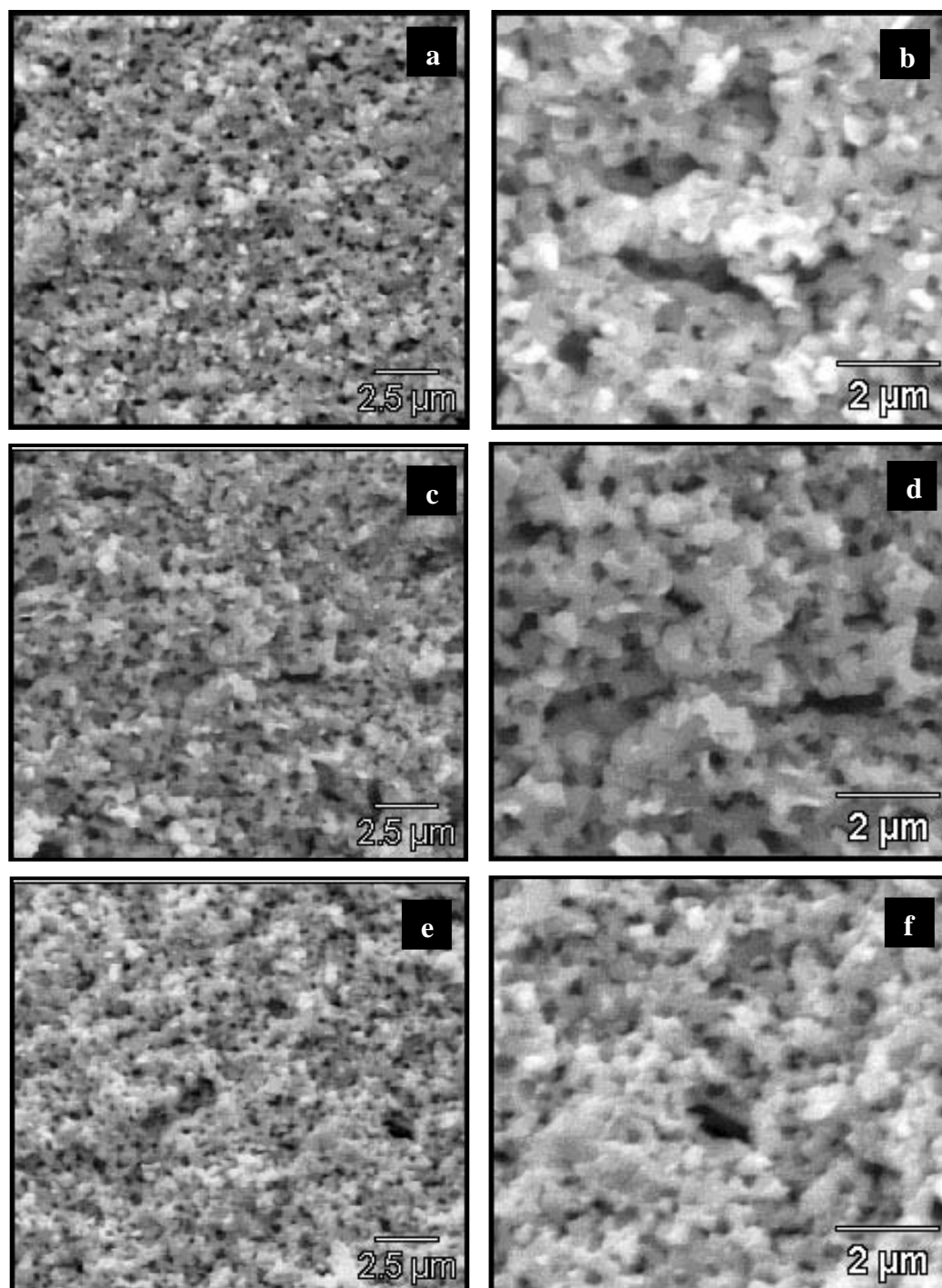
cambios dimensionales que sufre la muestra durante la reducción de la fase NiO a Ni metálico. Como el NiO y el CGO no forman soluciones sólidas, cada fase sinteriza de manera independiente y, además, si la cantidad de NiO en el composite es lo suficientemente alta éste crea una fase continua. Así, si las partículas de CGO forman una red continua tridimensional en la muestra sinterizada, no tendrá lugar una contracción de volumen en el composite.

Por el contrario, si la sinterización no asegura una estructura rígida de CGO suficiente como para soportar las tensiones de contracción que tienen lugar durante la reducción de NiO a Ni metálico, el composite contrae debido a la coalescencia de las partículas del níquel. Es decir, tiene lugar un crecimiento de grano excesivo de las partículas de níquel que conlleva a la degradación de la actividad catalítica de las mismas.

En nuestro caso, tras la reducción de los composites no se observan cambios dimensionales apreciables, por tanto esto indica que en ningún caso tiene lugar el aislamiento de las partículas de CGO que conducirá a la coalescencia de las partículas metálicas. Es decir, existe un buen contacto entre las partículas de CGO y NiO.

En la figura 5.23 se representan las micrografías MEB de las fracturas correspondientes a los cermets Ni-CGO sinterizados a 1350°C/2h. Las áreas oscuras se asocian con poros y las zonas blancas y grises con el níquel y el CGO respectivamente. Se observa una distribución uniforme y homogénea de pequeñas partículas de Ni (submicrónicas) rodeadas de pequeños poros y a su vez de partículas cerámicas. Además existe una buena conectividad entre los granos Ni-Ni, CGO-CGO y Ni-CGO dentro de la matriz cerámica CGO y una alta porosidad claramente interconectada, lo

que es esencial para mejorar el área de los puntos triples, lugar donde ocurre la reacción entre el gas, el material metálico (Ni) y el material cerámico (CGO).

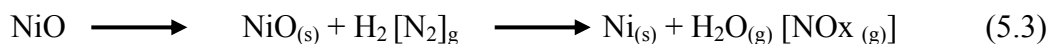


**Figura 5.23.** Micrografías obtenidas por MEB de las fracturas de cermets obtenidos a partir de los composites (a y b) NiO40-CGO60, (c y d) NiO45-CGO55 y (e y f) NiO50-CGO50, sinterizados a 1350°C durante 2h y posteriormente reducidos.

La porosidad total de los composites antes y después de reducir ha sido calculada geométricamente. Además, en el caso de los cermets se ha determinado su porosidad abierta mediante porosimetría de mercurio. Todos estos valores se recogen en la tabla 5.5.

Mientras los composites con un contenido en NiO de un 40 a 50% en peso, presentan una porosidad total que varía entre el 4 y el 7.5% en peso, tras el proceso de reducción, los cermets derivados de estos composites incrementan su porosidad total hasta el 23-25% de la cual, entre un 80 y 85% corresponde a porosidad abierta. Es decir, las porosimetrías de mercurio revelan una porosidad abierta de estos cermets que oscila entre un 18.5 y 21.5%. Así, como era de esperar, aquellos cermets que contienen un mayor porcentaje en níquel presentan unos valores de porosidad total y abierta más elevados. En cuanto al tamaño promedio de poro en los cermets, es muy similar en todas las composiciones y se encuentra en torno a 0.4  $\mu\text{m}$ .

Puesto que los composites no reducidos son bastante densos, figura 5.14 y tabla 5.5, los poros parecen estar generados por la evolución gaseosa del  $\text{O}_2$  asociado a la reacción 5.3. Esta evolución durante el proceso de reducción resulta en la formación de poros muy finos, adyacentes a las partículas de níquel con la consecuente reducción de la densidad de las muestras [21].



De este modo el aumento de la porosidad, además de permitir un incremento del área de los puntos triples, reduce la coalescencia de las partículas de níquel. El tamaño de grano de las partículas de níquel es similar antes y después de la reducción de los

composites, lo que indica que no tiene lugar un proceso de crecimiento de grano durante dicho proceso.

Así, la cantidad de NiO utilizada es la adecuada en las tres composiciones, ni demasiado elevada, lo que resultaría en un crecimiento anormal de los granos de níquel, ni tampoco una cantidad insuficiente que provocaría el aislamiento de las partículas de níquel y en consecuencia la discontinuidad de la fase metálica obteniendo así unos materiales anódicos con unas malas propiedades eléctricas.

**Tabla 5.5.** Porosidad total y abierta de los composites y cermets estudiados cosinterizados a 1350°C durante 2h.

Composición	% en volumen de Ni en el cermet	Antes reducción (composite)	Después reducción (cermet)	
		Porosidad total (% composite)	Porosidad total (% cermet)	Porosidad abierta (% cermet)
NiO40-CGO60	29.91	4.1	23.6	18.5
NiO45-CGO55	34.37	5.8	24.7	20.2
NiO50-CGO50	39.03	7.6	25.1	21.5

Se puede concluir que las microestructuras obtenidas pueden mejorar significativamente el rendimiento del cermet Ni-CGO, en base a la homogénea distribución de las partículas metálicas en la matriz cerámica, lo que incrementa el número de sitios activos en los puntos triples entre el conductor metálico (Ni), conductor iónico (CGO) y el combustible (H<sub>2</sub>).

## 5.9. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Como ya se ha comentado en numerosas ocasiones el cermet posee dos caminos de conducción, uno electrónico a través de la fase metálica y un camino iónico a través de la fase cerámica. Puesto que la conductividad del Ni es muy superior a la de la CGO, el camino de conducción del cermet es a través de la fase del Ni, siempre y cuando dicha fase se distribuya de forma continua a través de la matriz cerámica. Únicamente así, los granos de níquel pueden actuar como un medio metálico continuo que permite a los electrones migrar a través del cermet.

Para satisfacer dichas condiciones se requiere una cantidad suficiente de fase metálica, tal y como predice la teoría de la percolación. A partir de los resultados obtenidos y basados en dicha teoría, en el apartado 5.2 de este mismo capítulo se estimó que la frontera entre conducción esencialmente iónica y electrónica para un cermet Ni-CGO se localiza en torno a un 27% en volumen de Ni. Según esto, las tres composiciones bajo estudio se encuentran por encima del límite de percolación, es decir, la fase Ni es continua en todos los casos y por tanto la conducción de dichos cermets debe ser puramente electrónica. La vía más fácil para verificar la continuidad de la fase metálica es medir las propiedades eléctricas del cermet.

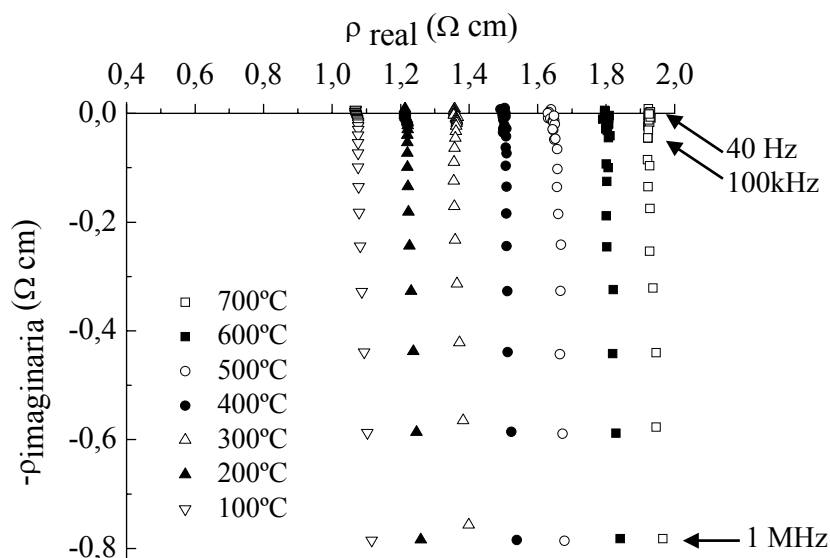
A partir de un análisis simultáneo TG/DTA en aire desde temperatura ambiente hasta 1000°C de un cermet procedente de un composite NiO50-CCGO50 sinterizado a 1350°C/2h en aire, se pudo observar la presencia de un pico fuertemente exotérmico. Este representa la temperatura a partir de la cual comienza a oxidarse el Ni en presencia de aire, aproximadamente a 400°C.

Para evitar así la degradación del cermet durante la realización de las medidas de impedancias, éstas se realizaron en atmósfera inerte (argón) desde 100 hasta 700°C y en

un rango de frecuencias de 40Hz a 1MHz.

Los espectros de impedancia compleja reflejan grandes similitudes para las tres composiciones estudiadas. Así, en la figura 5.24 se muestra a modo de ejemplo un espectro de resistividades para el caso concreto de un cermet Ni-CGO procedente de un composite con un 40% en peso de NiO. En todos los casos y rangos de temperaturas, el espectro se reduce a un único punto sobre el eje de la componente real, es decir, cuando se varía la frecuencia en el rango seleccionado no se observa la presencia de arcos y por tanto de elementos capacitativos. La presencia en el eje negativo de las ordenadas, de una cola vertical, es un problema debido a elementos inductivos procedentes del equipo experimental de trabajo.

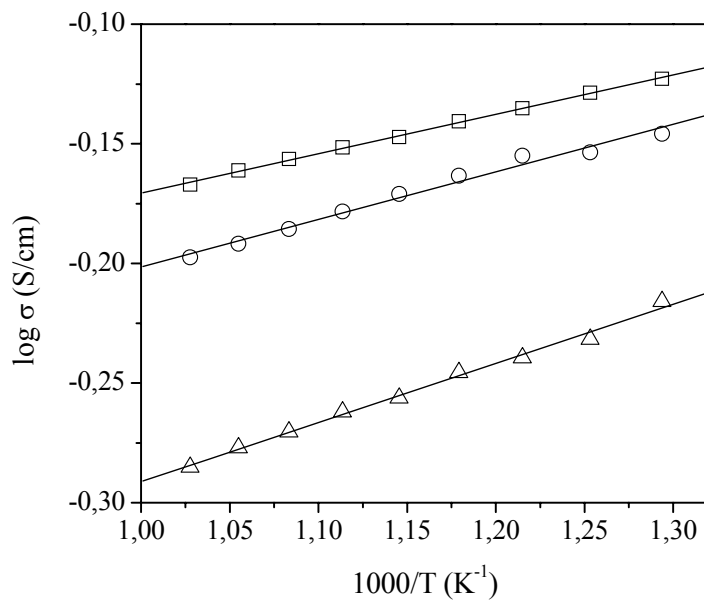
Otro aspecto relevante es el aumento de la resistividad con el incremento de la temperatura de trabajo, característico de un conductor electrónico. Este comportamiento se puede observar con más claridad mediante una representación Arrhenius.



**Figura 5.24.** Espectro de impedancias en función de la temperatura para un cermet con un 30% en volumen de Ni, es decir, obtenido a partir de un composite NiO40-CGO60 sinterizado a 1350°C/2h.



Como se observa a partir de una representación Arrhenius (figura 5.25), aun para el caso de un menor contenido en níquel, la resistividad aumenta (la conductividad disminuye) con el incremento de la temperatura. Nuevamente dicho comportamiento, característico de un conductor puro metálico, verifica que existe una buena interconectividad de las partículas metálicas, predominando los contactos Ni-Ni y no produciéndose su engrosamiento (coalescencia). En la tabla 5.6 se representan los valores de conductividad obtenidos a 700°C y los de la energía de activación para cada uno de los cermets estudiados.



**Figura 5.25.** Representación Arrhenius de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para cermets Ni-CGO obtenidos a partir de composites sinterizados a 1350°C/2h de composiciones: (□) NiO50-CGO50, (○) NiO45-CGO55 y (Δ) NiO40-CGO60.

Cabe destacar, el comportamiento puramente electrónico de todos los cermets estudiados, también que se obtienen valores de conducción inferiores conforme disminuye el contenido en níquel. Por otra parte, un valor relativamente alto de la conducción eléctrica a 700°C del cermet con un mayor contenido en níquel,  $\sigma_T = 0.6807$

S/cm, resulta de un valor cercano a la conductividad del níquel metálico puro (0.70 S/cm) y esto, confirma de nuevo la continuidad de la fase níquel a través de todo el cermet.

**Tabla 5.6.** Características eléctricas de cermets Ni-CGO sinterizados a 1350°C/2h.

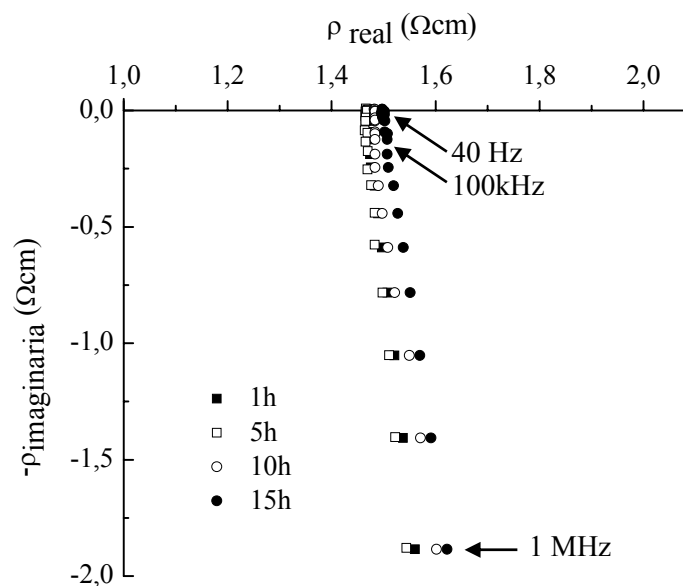
Contenido en NiO (% en peso)	Contenido en Ni (% en volumen)	$\sigma_T$ (700°C) (S/cm)	Ea (kJ/mol.K)
40	29.91	51.87	4.7343
45	34.37	63.46	3.806
50	39.03	68.07	3.147

La repetición de estas medidas de impedancia sobre las mismas muestras, refleja que los valores obtenidos son reproducibles, es decir, no se observa un cambio apreciable ni en el mecanismo de conducción, ni en los valores de conductividad obtenidos para dichos cermets. Esto indica que durante sucesivas puestas en marcha de la celda SOFC, el material anódico preparado no sufrirá *a priori* cambios microestructurales significativos.

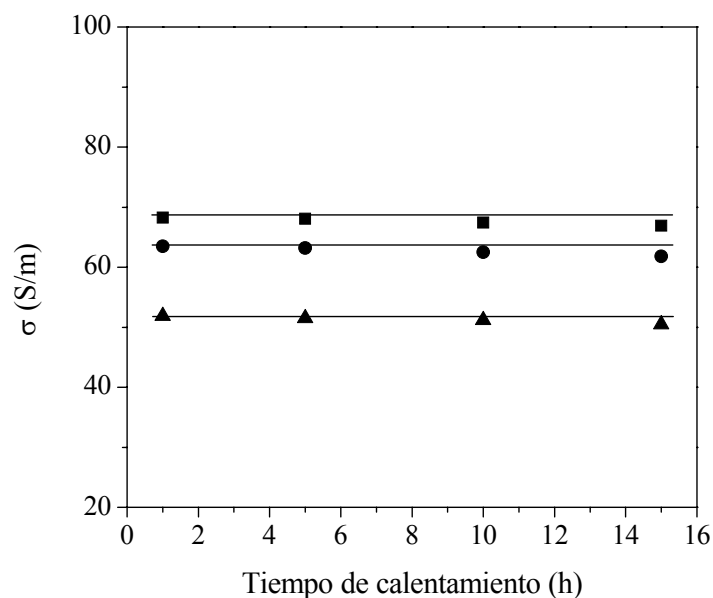
La estabilidad microestructural y por tanto, la no degradación del ánodo, también fue evidente en el estudio de las propiedades eléctricas durante largos tiempos de operación, incluso en los cermets con un mayor contenido en Ni, tal y como se observa en la comparación de resistividades a 700°C en función del tiempo de calentamiento, figura 5.26.

La figura 5.27 representa los valores de conductividad a 700°C en función del tiempo para los tres cermets estudiados. Al obtenerse valores de conductividad total en torno a  $0.6767^{\pm 0.006}$ ,  $0.6274^{\pm 0.007}$  y  $0.5125^{\pm 0.006}$  S/cm para los cermets de mayor a menor

contenido en níquel, respectivamente, corrobora la inexistencia de cambios apreciables en los valores de conductividad de las muestras.



**Figura 5.26.** Espectro de resistividades obtenido en atmósfera inerte a 700°C durante varios tiempos, para un cermet Ni-CGO con un contenido final de Ni del 39% en volumen, es decir, obtenido a partir de un composite NiO50-CGO50.



**Figura 5.27.** Conductividad eléctrica a 700°C en función del tiempo de calentamiento para los distintos cermets obtenidos a partir de composites: (□) NiO50-CGO50, (○) NiO45-CGO55 y (Δ) NiO40-CGO60.

Resumiendo, se puede confirmar que los cermets con un contenido en Ni  $\geq 29.9\%$  en volumen (es decir, cermets obtenidos a partir de composites con un contenido en NiO  $\geq 40\%$  en peso) están gobernados por una conducción de tipo metálica. Sin embargo, para obtener una mejora en los valores de conductividad es necesario preparar composites con un contenido en NiO de al menos el 50% en peso, es decir, el % en volumen de níquel final en el cermet debe ser  $\geq 39\%$ . En cualquier caso, se demuestra que todos los cermets preparados poseen una alta estabilidad en la conducción electrónica.

## **5.10. COSINTERIZACIÓN PARES ÁNODO/ELECTROLITO**

### **5.10.1. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE COSINTERIZACIÓN**

Una vez caracterizados microestructural y eléctricamente los distintos materiales cerámicos que conformarán los pares electrolito/ánodo, se han seleccionado aquellos con una propiedades adecuadas que permitan su cosinterización, es decir, el tratamiento térmico simultáneo del conjunto en verde.

La selección final de dicha temperatura vendrá determinada por la temperatura a la cual el electrolito y el ánodo posean unas propiedades adecuadas para cumplir sus funciones.

Una temperatura de cosinterización en principio idónea sería  $\leq 1400^{\circ}\text{C}$ , ya que la movilidad de los cationes  $\text{Ce}^{4+}$  es despreciable y por tanto no se producen *a priori* reacciones en estado sólido, ni la interdifusión entre los componentes que conforman la pila.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los cermet, dicha temperatura debe estar en torno a  $1350\pm 50^{\circ}\text{C}$ . A temperaturas muy superiores tiene lugar un descenso muy brusco en la porosidad del ánodo, mientras que por el contrario si la temperatura fuera inferior se perdería la conectividad entre las partículas metálicas que forman el cermet y en consecuencia el material anódico no poseería unas buenas propiedades eléctricas.

El siguiente paso sería seleccionar de entre todos los materiales cerámicos estudiados como electrolitos, aquellos que presenten una buena densificación y propiedades eléctricas en el rango de temperaturas que se acaba de mencionar.

### **5.10.2. SELECCIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS**

Entre los electrolitos, aquellos preparados por vía química por precipitación de hidróxidos y calcinados a  $600^{\circ}\text{C}$ , CGO-H6, serían adecuados para una temperatura de cosinterización en torno a  $1400^{\circ}\text{C}$  durante 2h. Una temperatura inferior a  $1400^{\circ}\text{C}$  no sería válida porque su microestructura presenta poros (mala densificación) y además sus propiedades eléctricas empeoran. Un tiempo superior tampoco sería adecuado porque aunque el CGO-H6 presentaría mejores propiedades para su utilización como electrolito SOFC, el ánodo perdería gran cantidad de su porosidad.

Las razones para descartar el resto de los electrolitos preparados y caracterizados es que requieren temperaturas más elevadas para asegurar una buena densificación final (caso de electrolitos obtenidos por hidróxidos pero calcinados a mayor temperatura) o bien porque sus propiedades eléctricas son peores (caso de las muestras obtenidas por el método PCS-EG). Lo cual no quiere decir que sean malos materiales o que los métodos de procesamiento utilizados no sean adecuados, sino que simplemente no son adecuados para ser cosinterizados entre  $1350\text{-}1400^{\circ}\text{C}$  con el resto de los componentes de la pila.

En cuanto a los electrolitos obtenidos a partir de un polvo comercial con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para mejorar su sinterización, el mejor candidato es el que contiene un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , puesto que es el que presenta unos valores de conductividad más elevados. Además, dichos materiales presentan muy buenos valores de densidad relativa en un amplio rango de temperaturas y tiempos, incluidos una temperatura de  $1350^\circ\text{C}$  durante 2h, temperatura ideal para conseguir unas óptimas propiedades del cermet. Estas serían por tanto las condiciones más adecuadas para su cosinterización con el ánodo.

La selección de la composición más adecuada del cermet viene regida fundamentalmente por tres factores: porosidad, conductividad eléctrica y coeficiente de expansión térmica. No obstante el punto clave de la cosinterización es conseguir ajustar las propiedades térmicas del electrolito y el ánodo para así evitar en la mayor medida posible la aparición durante la sinterización y/o funcionamiento de la celda de deformaciones tipo grietas o delaminaciones que provocarían la destrucción de la pila.

Aunque las tres composiciones propuestas presentan una microestructura con un porosidad muy similar, figura 5.23, un contenido en NiO más alto permite asegurar el buen contacto entre las partículas CGO-CGO, Ni-Ni y Ni-CGO, manteniéndose en todo momento la continuidad de la fase metálica. Esto se confirma con los resultados sobre las propiedades eléctricas obtenidas para los mismos. Es decir, aunque todos los cermets con un contenido  $\geq 29.9\%$  en volumen de Ni (procedentes de composites con un contenido en NiO superior al 40% en peso) son esencialmente conductores electrónicos, únicamente los cermets con un contenido superior o igual al 39% en volumen de Ni (obtenidos de composites con un contenido en NiO  $\geq 50\%$  en peso) presentan una conducción eléctrica máxima ( $\sigma_T = 0.6807 \text{ S/cm}$ ). El único inconveniente en cuanto a la utilización de dichos cermets serían las posibles diferencias en cuanto al valor del coeficiente de expansión térmica respecto del resto de los componentes que forman la

celda SOFC. En este sentido, el primer paso hacia la cosinterización es realizar un estudio de la compatibilidad termomecánica entre composites NiO-CGO y electrolitos CGO y GDC-1%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un rango de temperaturas de 25 a 1000°C para determinar los coeficientes de expansión térmica.

### 5.10.3. COMPATIBILIDAD TERMOMECAÁNICA

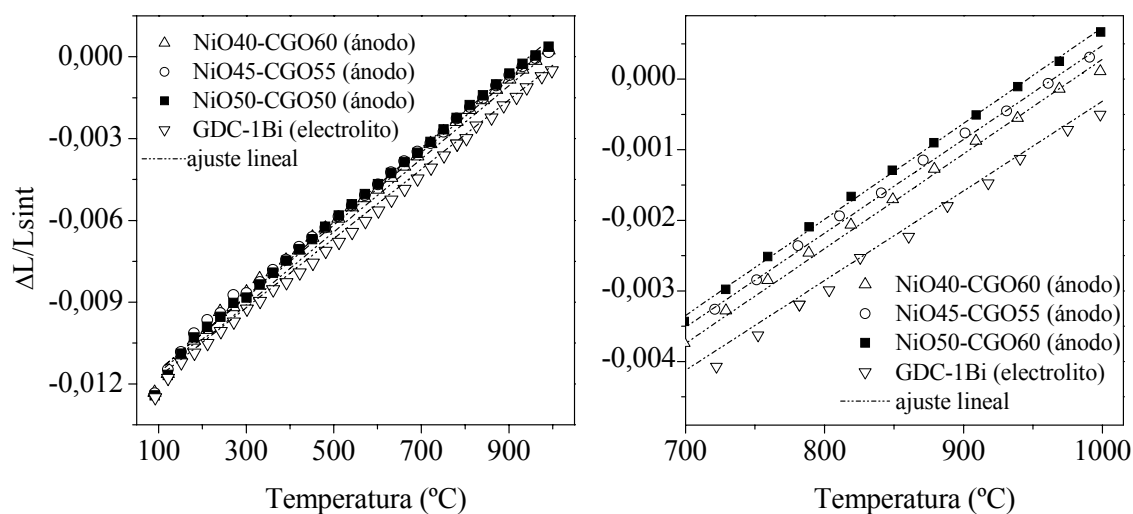
Los coeficientes de expansión térmica han sido determinados mediante la *ecuación 5.4*, a partir de los datos correspondientes al enfriamiento de las curvas dilatométricas realizadas en aire y a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (5.4)$$

donde  $\alpha$ , es el coeficiente de expansión térmica,  $\Delta L$  el desplazamiento,  $L_0$  el espesor de la muestra inicial y  $\Delta T$  la temperatura.

En la figura 5.28 se representan los valores de  $\frac{\Delta L}{L_0}$  frente a la temperatura de los distintos cermets estudiados así como del material electrolítico. Dado que los electrolitos CGO obtenidos vía hidróxidos presentan una curva muy similar a la representada para un electrolito similar pero con Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como aditivo, únicamente se representa una de ellas, en concreto la correspondiente a GDC-1% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede observar las pendientes correspondientes a los valores de los coeficientes de expansión térmica de los materiales anódicos aumentan con el contenido en NiO, es decir, el valor de los mismos se encuentra entre el NiO puro y el CGO puro. Dichos valores se recogen en la tabla 5.6 y están de acuerdo a los reportados en la literatura [22].



**Figura 5.28.** (a) Contracción lineal en función de la temperatura para diferentes materiales cerámicos y (b) detalle a mayores aumentos.

**Tabla 5.6.** Valores de coeficientes de expansión térmica para cada uno de los materiales cerámicos determinados a partir de la gráfica 5.28 y calculados teóricamente así como algunos datos de referencia.

Resultados obtenidos en este trabajo			Datos de referencia	
Composiciones	$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$		Composiciones	$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
NiO40-CGO60	$13.35^{\pm 0.015}$	13.39 *	<sup>[22]</sup> NiO-GDC	13.20
NiO45-CGO55	$13.45^{\pm 0.022}$	13.49 *	-----	
NiO50-CGO50	$13.55^{\pm 0.027}$	13.59 *	<sup>[23]</sup> Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	12.5-12.8
GDC-1%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$12.60^{\pm 0.015}$	---	<sup>[24]</sup> Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	$12.2^{\pm 0.4}$
CGO-H6	$12.64^{\pm 0.018}$	---	<sup>[25]</sup> Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	11.9
			<sup>[26]</sup> Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	12.20

\*Datos calculados teóricamente según la ecuación 5.4.



Los valores obtenidos de los coeficientes de expansión térmica de los electrolitos,  $\approx 12.6 \text{ K}^{-1}$ , están de acuerdo a los encontrados en la bibliografía para sistemas similares basados en ceria. Entre ellos, se encuentran los trabajos de Corbel y col. [25] y Tagawa y col. [24] sobre materiales  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  quienes reportan unos valores de coeficientes de expansión térmica para ésta de  $11.9$  y  $12.2^{\pm 0.5} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Valores coincidentes con el obtenido por Eguchi y col. [26] para un electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  ( $12.2 \text{ K}^{-1}$ ). En nuestro caso, los valores de CET obtenidos son prácticamente iguales a los reportados por Bance y col. [23] para una cerámica  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  ( $\alpha=12.5\text{-}12.8 \text{ K}^{-1}$ ).

En cuanto a los valores de los coeficientes de expansión térmica obtenidos experimentalmente para los composites NiO-CGO, coinciden con el valor promedio reportado por Ishihara y col. [22] para un composite similar y además, se corresponden con los calculados a partir del valor teórico de  $\alpha_{\text{NiO}}$  ( $14.5 \text{ K}^{-1}$ ) [1, 27] y el obtenido para  $\alpha_{\text{CGO}}$  ( $12.6 \text{ K}^{-1}$ ) según la ecuación 5.5.

$$\alpha_{AB} = \frac{\%vol_A \cdot \alpha_A + \%vol_B \cdot \alpha_B}{100} \quad (5.5)$$

donde  $\%vol_i$  es el tanto por ciento en volumen de la fase  $i$  y  $\alpha_i$  el coeficiente de expansión térmica correspondiente a la fase  $i$ .

En este sentido, y puesto que apenas existen diferencias entre los valores de los coeficientes de expansión térmica de los diferentes composites NiO-CGO estudiados, la composición seleccionada para formar los pares es la que contiene un mayor contenido en NiO. Dicho ánodo presenta, como ya se ha comentado anteriormente, una conductividad eléctrica óptima, una porosidad adecuada y además su coeficiente de

expansión térmica ( $13.55 \text{ K}^{-1}$ ) no es muy elevado comparado con el del electrolito utilizado ( $12.6 \text{ K}^{-1}$ ). Este último aspecto indica que las dilataciones de ambos materiales durante el proceso de enfriamiento o calentamiento de la pila se ajustarán bastante bien no produciéndose en principio, defectos que puedan resultar en el mal funcionamiento de la misma o incluso que puedan conducir a su rotura [28].

#### 5.10.4. PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PARES ÁNODO/ELECTROLITO

El electrodo ha sido fijado sobre el electrolito mediante prensado de los polvos correspondientes. Los pares fueron consinterizados a  $1350$  y  $1400^\circ\text{C}$  durante 2h con el objetivo de disponer de electrolitos densos y con una alta conductividad iónica, además de una interfase ánodo/electrolito bien definida. Las características de cada material cerámico se recogen en la tabla 5.7.

**Tabla 5.7.** Características principales de los materiales cerámicos seleccionados para formar los pares ánodo/electrolito.

Composición	Condiciones de sinterización	Densidad relativa (%)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_T$ ( $600^\circ\text{C}$ ) (S/m)	$\sigma_T$ ( $700^\circ\text{C}$ ) (S/m)
Ni-CGO con un 39% en vol. de Ni*	$1400^\circ\text{C}$ -2h	76.1	$0.29^{\pm 0.1}$	71.01	67.03
	$1350^\circ\text{C}$ -2h	74.9	$0.28^{\pm 0.1}$	71.25	68.07
CGO-H6	$1400^\circ\text{C}$ -2h	95.2	$0.78^{\pm 0.12}$	0.71	3.22
GDC-1%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1350^\circ\text{C}$ -2h	97.1	$0.82^{\pm 0.09}$	2.15	3.88

\* Cermet obtenido a partir de un composite con un 50% en peso de NiO (NiO50-CGO50)

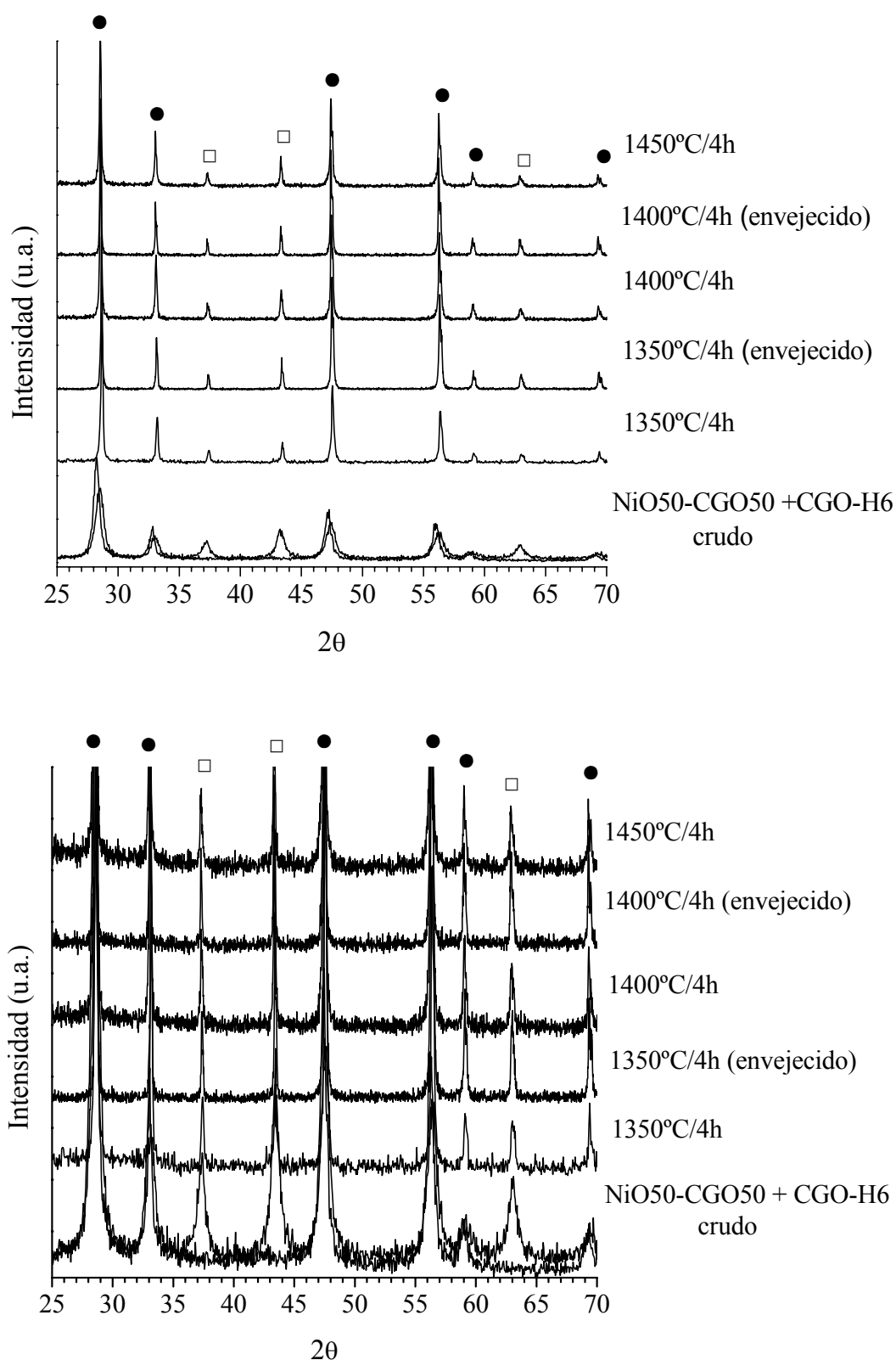
### 5.10.5. COMPATIBILIDAD TERMOQUÍMICA

Los polvos mezclados al 50% en peso de cada uno de los componentes, se han estudiado mediante difracción de rayos-X para estudiar las posibles reacciones en estado sólido que puedan tener lugar entre el composite, NiO50-CGO50, y el electrolito de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO), y entre el mismo composite y el electrolito de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  + 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (GDC-1Bi). Las mezclas en polvo se han homogeneizado en un mortero de ágata y prensado para su sinterización en aire entre 1350 y 1450°C durante 4h. Las mismas muestras se han sometido posteriormente a un envejecimiento térmico en aire a 1000°C durante 100h. Este último tratamiento térmico reproduce la temperatura más común de funcionamiento de una celda HT-SOFC, de forma que si en estas condiciones los pares son estables, con más razón lo serán a la temperatura normal de trabajo de nuestra celda, es decir, en torno a 700-800°C.

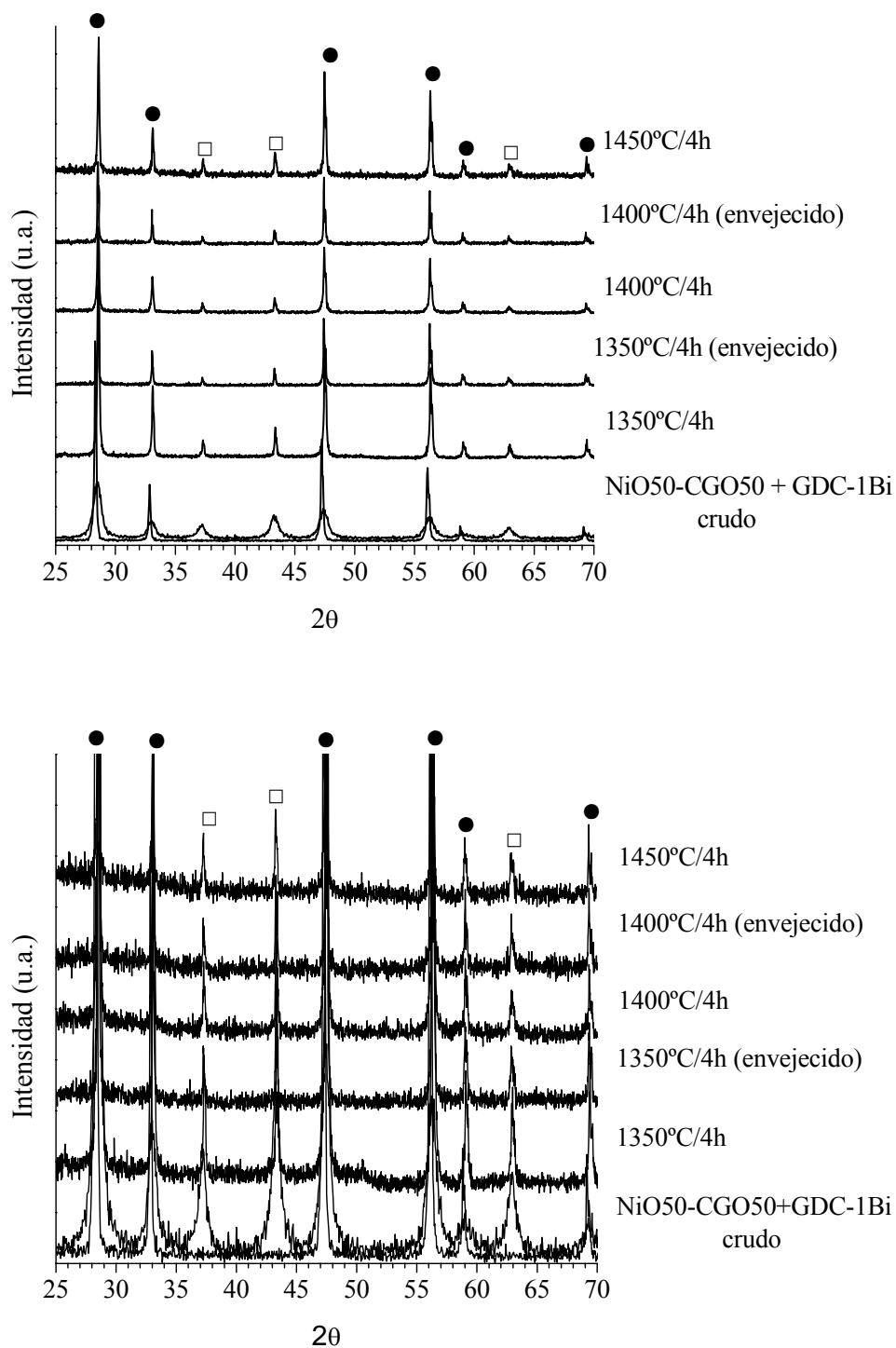
En las figuras 5.29 y 5.30 se representan los difractogramas de rayos-X correspondientes a los pares NiO50-CGO50 + CGO-H6 y NiO50-CGO50 + GDC-1Bi, respectivamente, tratados térmicamente en las condiciones anteriormente citadas. Además, y para facilitar el estudio, se representan los difractogramas iniciales de cada material cerámico.

Ambas fases mantienen sus estructuras cristalinas incluso a altas temperaturas de sinterización, 1450°C, y durante un prolongado tiempo de funcionamiento, 1000°C durante 100 h. Además, tampoco se detecta la presencia de nuevas fases de reacción, ni siquiera de trazas, distintas a las del composite o la del electrolito.

El hecho de que los polvos no sufran ninguna transformación y que sus fases permanezcan intactas sin degradarse en todas las temperaturas y tiempos estudiados corrobora que los composites NiO-CGO son compatibles químicamente con los electrolitos basados en ceria gadolinia.



**Figura 5.29.** Difractogramas de rayos-X y detalle del mismo de mezclas de polvos NiO50-CGO50+CGO-H6, en crudo y tratados térmicamente entre 1350 y 1450°C durante 4h, así como envejecido en aire a 1000°C durante 100h. (□) NiO, (●) CGO.



**Figura 5.30.** Difractogramas de rayos-X y detalle del mismo de mezclas de polvos  $\text{NiO}_{50}\text{-CGO}_{50} + \text{GDC-1\%Bi}_2\text{O}_3$ , en crudo y tratados térmicamente entre 1350 y 1450°C durante 4h, así como envejecido en aire a 1000°C durante 100h. ( $\square$ ) NiO, ( $\bullet$ ) CGO.

### **5.10.6. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE**

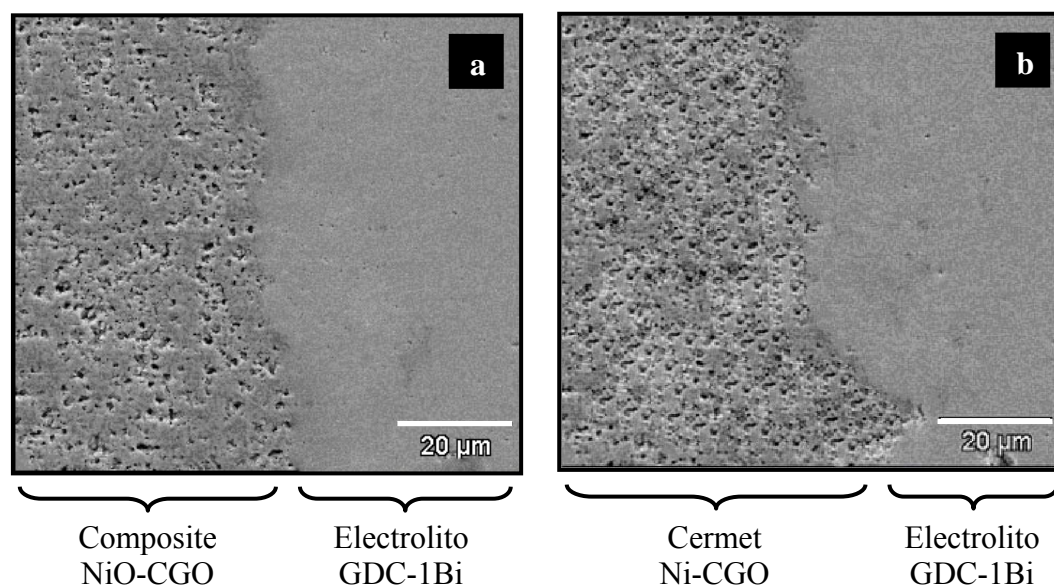
Para comprobar la adherencia entre las capas del ánodo y cátodo, así como la formación de la interfase y la posible interdifusión de ciertas especies a lo largo de la región interfacial, los pares cosinterizados han sido caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido.

#### **5.10.6.1. Caracterización microestructural**

En principio, este estudio plantea en qué manera el proceso de reducción del composite para obtener el cermet puede afectar a las características microestructurales del sándwich. A priori la única diferencia entre los pares antes y después del proceso de reducción sería la transformación del NiO a Ni metálico y en consecuencia la existencia de mayor o menor porosidad en el cermet (ánodo). Respecto al electrolito de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , éste no sufrirá cambio composicional alguno durante el proceso de reducción de los sandwiches. Esto se puede predecir a partir de los análisis de difracción de rayos X (figura 5.21) realizados sobre cermets Ni-CGO en las mismas condiciones de reducción que las seleccionadas, donde claramente se observa que únicamente existen picos de difracción correspondientes a las fases  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  y Ni, es decir, en estas condiciones el  $\text{Ce}^{4+}$  no se reduce a  $\text{Ce}^{3+}$ . Si finalmente una pequeña cantidad (no detectable mediante DRX) de  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce a  $\text{Ce}^{3+}$ , dicha reacción vendría acompañada de la formación de  $\text{O}_2$  gaseoso que al escapar conduciría a la formación de nueva porosidad en el seno del electrolito. En este caso, la microestructura del electrolito que forma los pares antes y después de la reducción también sufrirá cambios significativos. Para comprobar que dicha reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  no tiene lugar, en la figura 5.31 se muestran dos micrografías obtenidas por MEB de superficies pulidas y atacadas

térmicamente para el caso de un par NiO50-CGO50+GDC-1Bi antes y después de ser sometido al proceso de reducción.

Se confirma que con el proceso de reducción únicamente sufre un cambio microestructural la parte correspondiente al ánodo, que pasa a ser más poroso. En cuanto a la microestructura del electrolito, en principio tampoco sufre cambio alguno, ni siquiera parece afectar una posible reducción del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . En el caso de que existiera libre en el seno de la matriz cerámica CGO una cierta cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , por pequeña que fuera ésta, se observaría un cambio microestructural evidente antes y después del proceso de reducción de la muestra, puesto que al reducirse el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a Bi provocaría la aparición de una nueva porosidad en el electrolito.



**Figura 5.31.** (a) Micrografía obtenida por MEB de un sandwich cosinterizado a  $1350^\circ\text{C}/2\text{h}$  y constituido por un ánodo NiO50-CGO50 (composite) y un electrolito GDC+1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y (b) el mismo sándwich tras un proceso de reducción a  $700^\circ\text{C}/2\text{h}$  en atmósfera  $\text{H}_2\text{-N}_2$  10-90% molar.

De acuerdo a lo mencionado en el anterior párrafo, la caracterización microestructural de los pares se realizó en todos los casos sobre sandwiches reducidos. Esto permite observar la microestructura real del cermet que conforma el sandwich.

En la figura 5.32 se representan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para el caso de un sandwich (Ni-CGO+CGO) formado por un ánodo basado en un cermet Ni-CGO con un 39% en volumen de Ni (es decir, obtenido a partir de un composite con un 50% en peso de NiO) y un electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  obtenido vía hidróxidos por calcinación a 600°C. El caso del sándwich (Ni-CGO+GDC1Bi) formado por un electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  al que se le ha añadido un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se representa en la figura 5.33. La temperatura de cosinterización para ambos sandwiches son 1350°C/2h y 1400°C/2h para Ni-CGO+GDC1Bi y Ni-CGO+CGO, respectivamente.

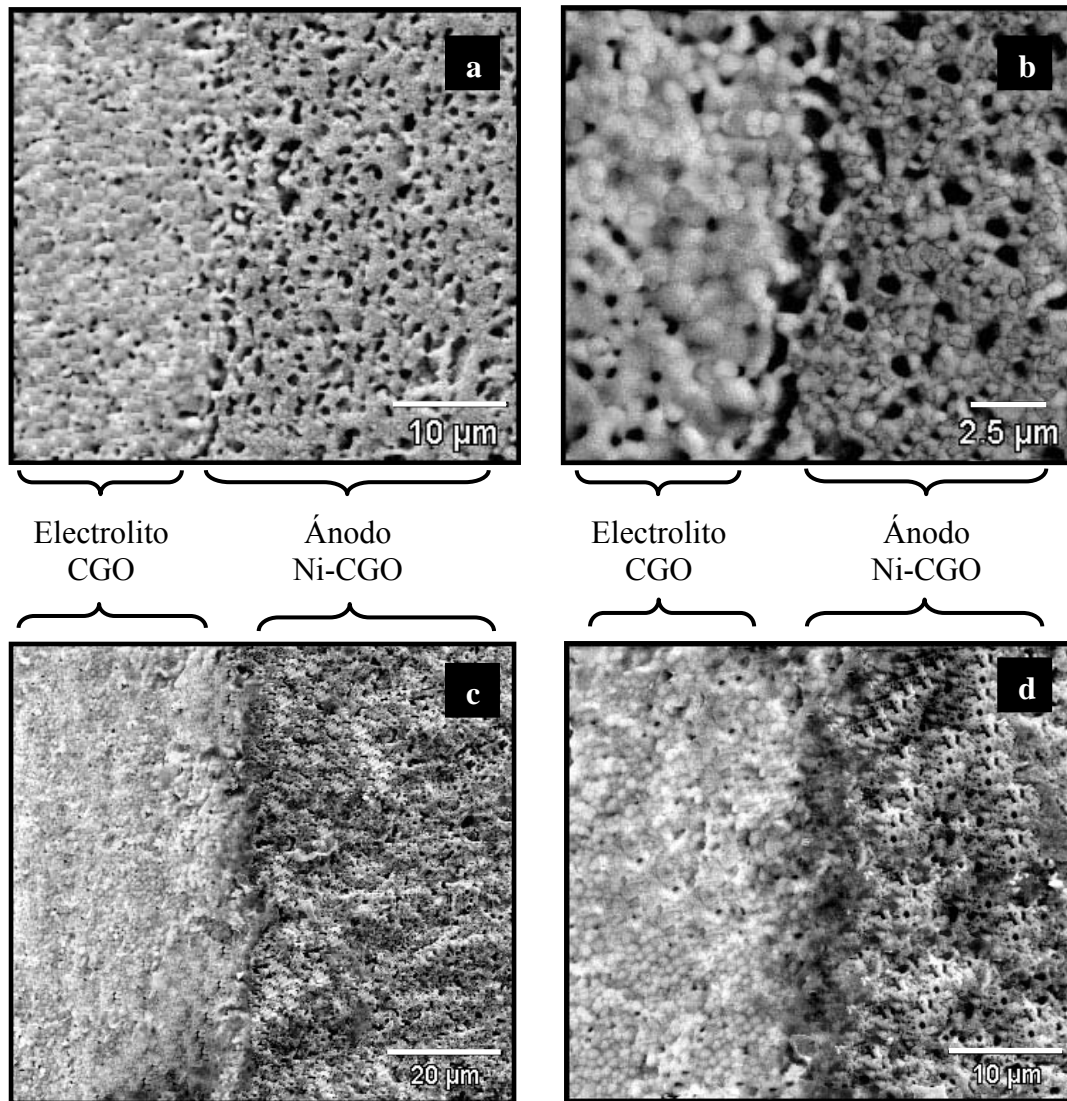
En ambos casos se observan unas interfases perfectamente definidas, no apreciándose la existencia de nuevas fases producidas por una posible reacción entre el electrodo y el electrolito, tal y como predecíamos a partir de los análisis por difracción de rayos-X (figuras 5.29 y 5.30).

Se mantiene una buena adherencia entre ambos materiales y no se detectan posibles deformaciones tipo grietas o incluso delaminaciones. Esto es el resultado de un correcto ajuste de los correspondientes coeficientes de expansión térmica de ambos materiales durante la cosinterización del conjunto en verde.

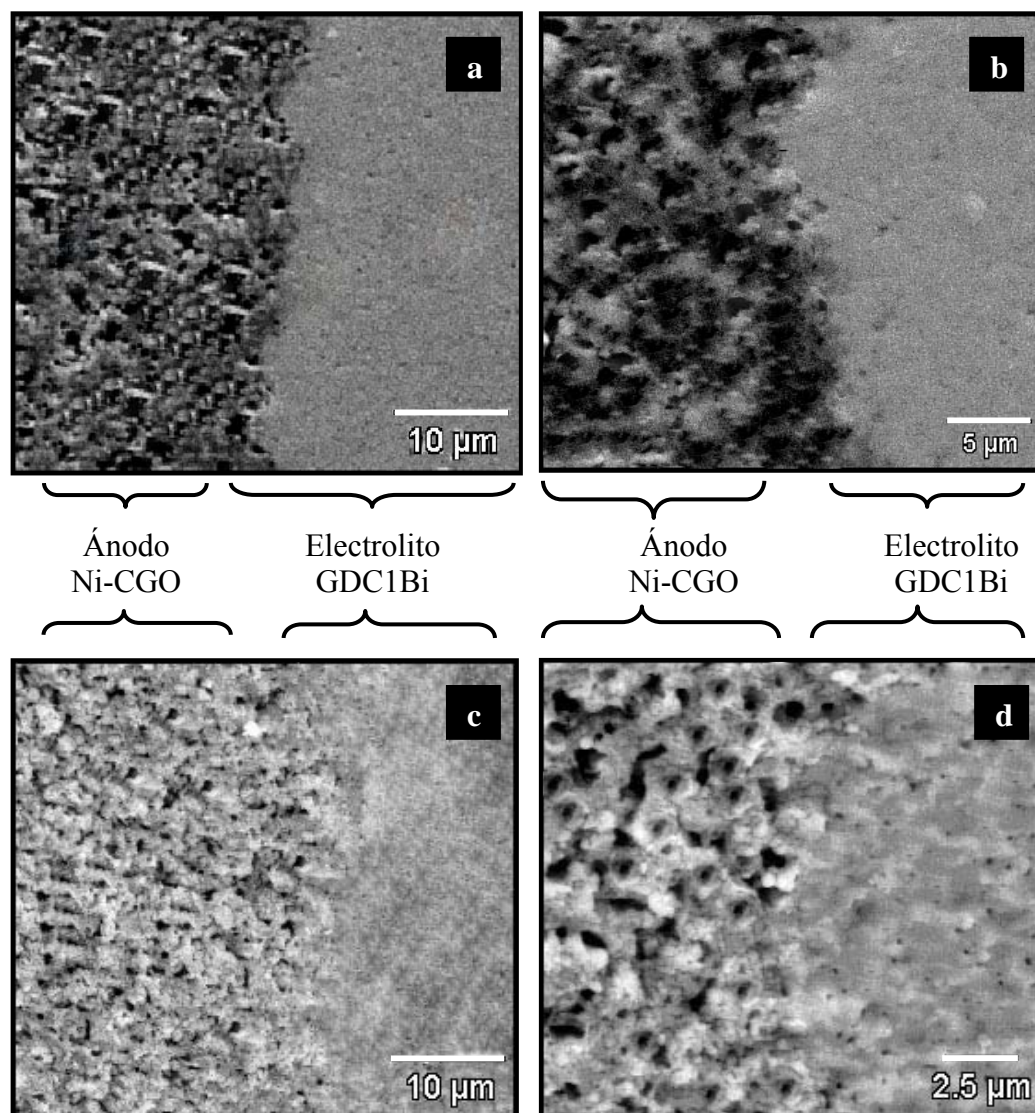
Además, el ánodo mantiene sus características microestructurales, es decir, interconectividad entre las partículas CGO-CGO, Ni-CGO, Ni-Ni y continuidad de la fase metálica (lo que proporcionará al cermet una conductividad electrónica adecuada) y alta porosidad intergranular e interconectada, características óptimas en vistas a la funcionalidad del ánodo cermet en una celda SOFC, donde el transporte del combustible



a través del ánodo debe estar favorecido para así conseguir un elevado rendimiento de la pila.



**Figura 5.32.** Micrografías obtenidas por MEB de pares cosinterizados a 1400°C/2h y posteriormente reducidos, constituidos por un electrolito CGO obtenido a partir de hidróxidos y calcinado a 600°C y un ánodo Ni-CGO con un 39% en volumen de Ni; (a y b) superficies pulidas y (c y d) fracturas frescas.



**Figura 5.33.** Micrografías obtenidas por MEB de pares cosinterizados a 1350°C/2h y posteriormente reducidos, constituidos por un electrolito GDC con un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y un ánodo Ni-CGO con un 39% en volumen de Ni; (a y b) superficies pulidas y (c y d) fracturas frescas.

Las características del ánodo son muy similares para ambas temperaturas de cosinterización, tal y como era de esperar a partir de la observación de los resultados representados en la tabla 5.7. Ni las propiedades eléctricas ni la densificación de los cermetes sufren grandes cambios con el aumento de la temperatura de sinterización.

En cuanto al material cerámico que actúa como electrolito, aunque en ambos pares su densidad es lo suficientemente alta como para asegurar el buen funcionamiento de la celda, en el caso del par formado por el electrolito CGO-H6 y cosinterizado a 1400°C/2h se aprecia una ligera porosidad en el seno del material, mientras que en el par con el electrolito dopado con óxido de bismuto, GDC-1Bi, y cosinterizado a menor temperatura se observa, como era de esperar y de acuerdo a resultados previos (Capítulo 4), un electrolito considerablemente más denso.

#### **5.10.6.2. Estudio de la posible interdifusión de especies a través de la región interfacial**

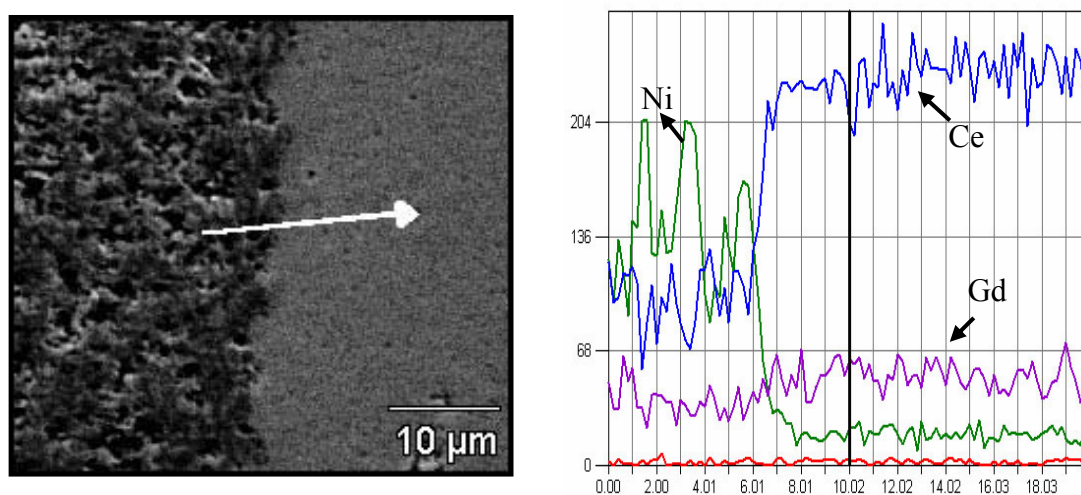
Otra de las principales causas de degradación de la pila durante largos tiempos de funcionamiento es la difusión de las distintas especies a través de la región interfacial entre los distintos materiales. Aunque no es posible encontrar en la literatura trabajos que discutan una posible movilidad de especies a través de la interfase de un par similar al propuesto, NiO-CGO-CGO, sí es posible encontrarlos para pares en los que el ánodo lo constituye un cermet Ni-CGO y un electrolito LSGM o bien Ni-YSZ como ánodo junto a CGO como electrolito.

De este modo, Goodenough y col. [29] confirman que en el caso de las celdas SOFC que operan con electrolitos de tipo  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM), existe difusión del níquel desde el ánodo hacia el electrolito. Además, Zhang y col. [30] en sus estudios sobre sandwiches basados en un cermet Ni-ceria dopada con samaria y un electrolito LSGM, reportan que la difusión del níquel hacia el electrolito aumenta con el incremento en la temperatura de sinterización lo que conduce a un aumento en las pérdidas óhmicas de la celda. Por otra parte, Zhang y col. [31] en sus estudios sobre pares Ni-YSZ + CGO han encontrado la presencia de  $\text{Zr}^{4+}$  en el seno del electrolito

CGO, lo que indica una migración de Zr desde el ánodo hacia el electrolito a través de la región interfacial que los separa.

En este sentido, y con el objeto de estudiar en nuestro caso la existencia o no de una posible interdifusión de las distintas especies entre el electrolito y el ánodo, se han realizado análisis por energías dispersivas de rayos-X (EDAX) de los perfiles de distribución de níquel, cerio y gadolinio, así como de zonas puntuales elegidas a lo largo de la región interfacial de los pares estudiados y cosinterizados.

Los perfiles de distribución del Ni fueron similares en ambos sandwich. Es decir, en nuestro caso, y puesto que ambos sandwich están formados del mismo cermet, una diferencia en la temperatura de cosinterización entre 1350 y 1400°C durante 2h no afecta a la difusión del níquel. En la figura 5.34 se representan los perfiles de distribución a través de la interfase del sandwich cosinterizado a menor temperatura, Ni-CGO+GDC1Bi.

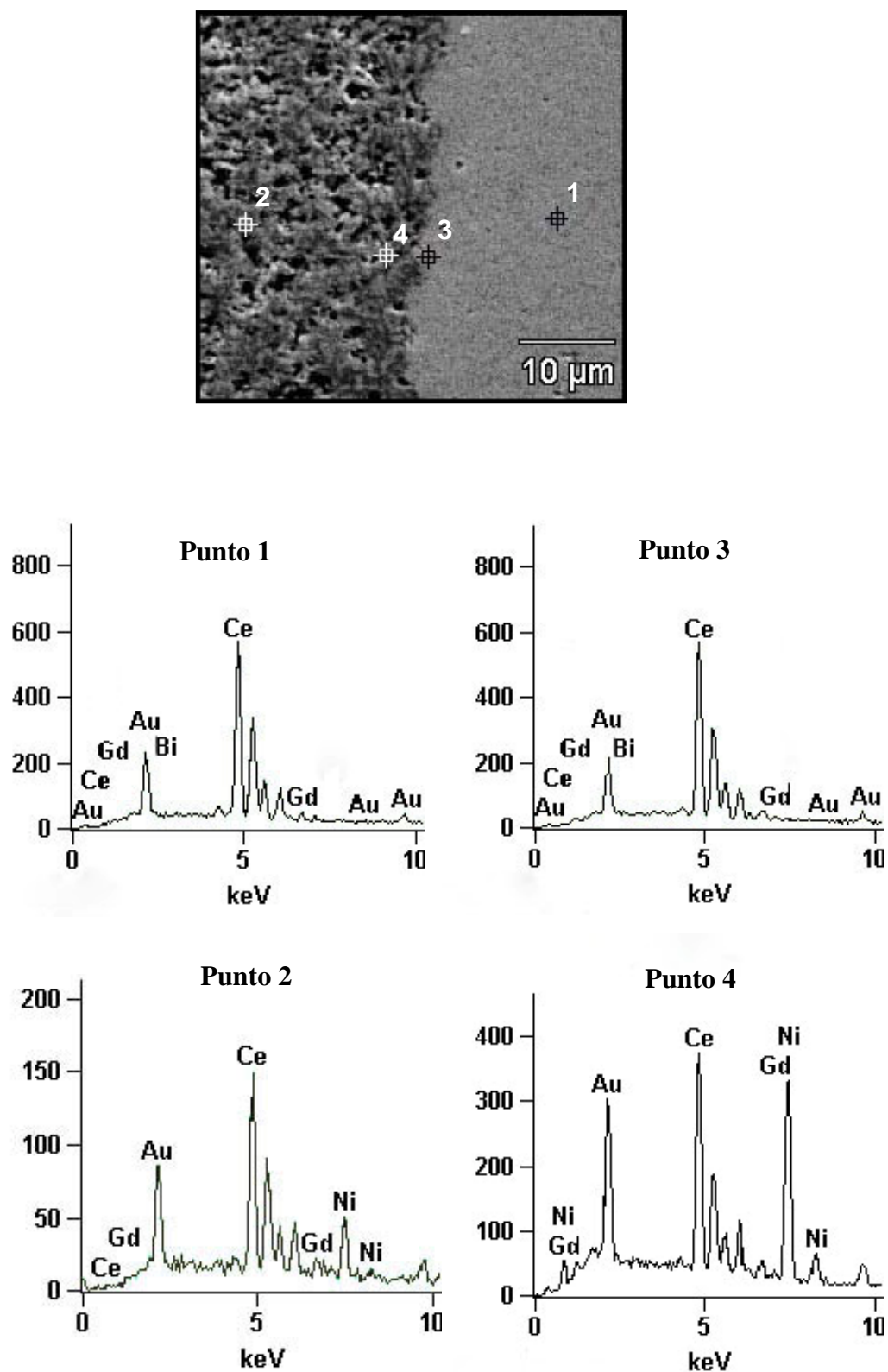


**Figura 5.34.** Micrografía obtenida por MEB y perfil de distribución a través de la interfase del par Ni-CGO+GDC1Bi cosinterizado a 1350°C durante 4 h y constituido por un electrolito GDC con un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y un ánodo Ni-CGO con un 39% en volumen de Ni.

A partir de la observación de esta gráfica se observa que el perfil correspondiente al níquel desciende bruscamente cuando el correspondiente al cerio sufre un aumento drástico. Justamente el punto donde se produce este cambio se identifica con la interfase entre ambos materiales.

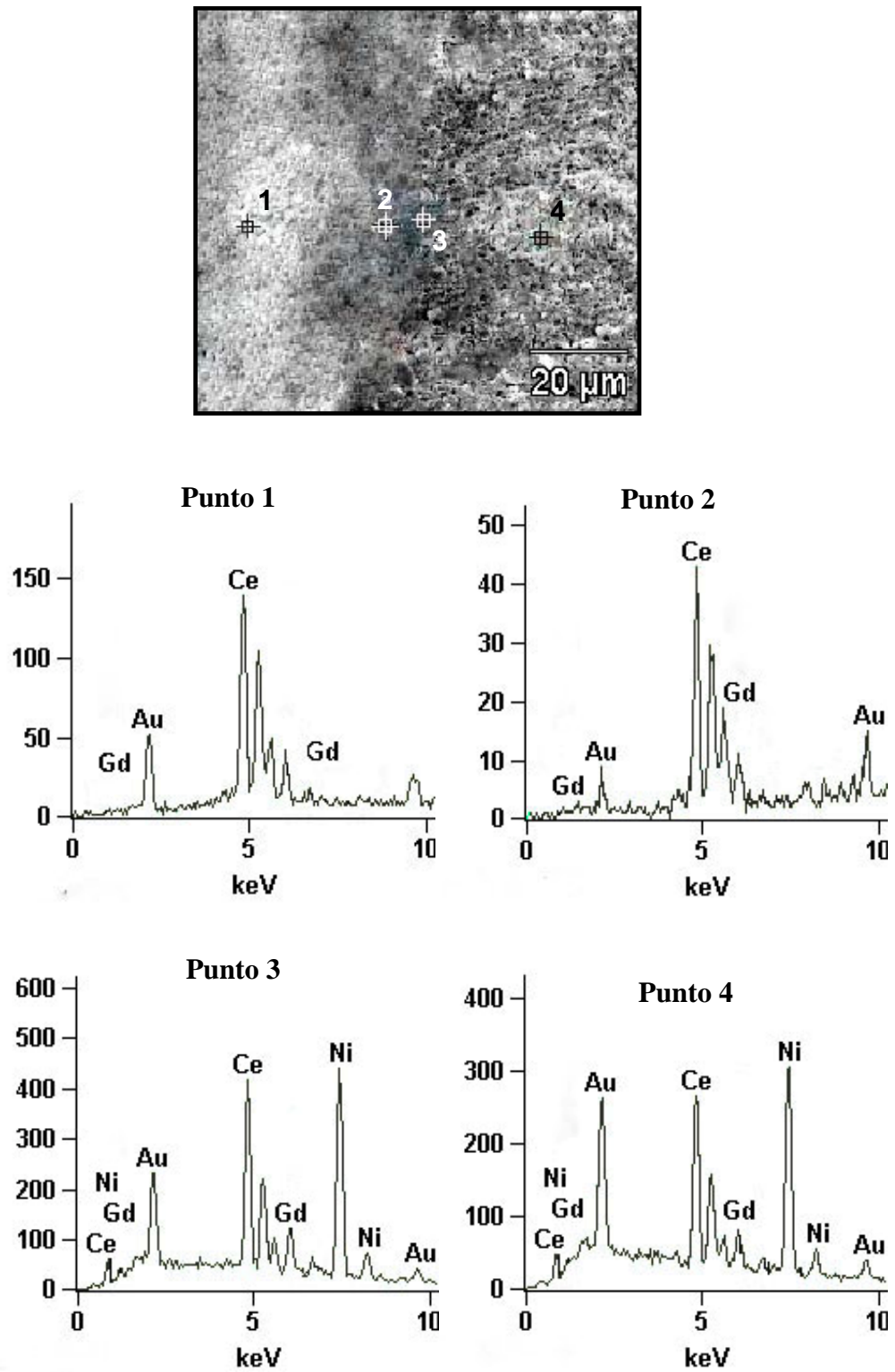
En las figuras 5.35 y 5.36 se muestran los análisis EDAX realizados sobre los puntos marcados en las micrografías obtenidas por MEB tanto para el sandwich Ni-CGO + CGO como para el Ni-CGO + GDC1Bi cosinterizados a 1400 y 1350°C durante 2h, respectivamente. En ambos casos se observa nuevamente que en la región correspondiente al electrolito, próxima a la interfase, no aparece ningún pico característico de la fase níquel. Por el contrario, una región localizada en el ánodo pero cercana a la región interfacial presenta una composición de fases de Ni y ceria-gadolinia acorde con la composición del cermet preparado, es decir con un 44% en peso de Ni (obtenido a partir de un composite con un 50% en peso de NiO). Lo mismo ocurre en los puntos situados en el electrolito o en el ánodo y lejanos de la zona común, es decir, en ambos casos se obtienen únicamente los compuestos esperados y además, la proporción de los mismos es coherente con un electrolito basado en ceria y dopado con un 10% molar de  $\text{GdO}_{1.5}$  y con cermets Ni-CGO con un 44% en peso de Ni. Dichos análisis composicionales se muestran en la tabla 5.8.

Para el caso del sandwich Ni-CGO+GDC1Bi, es decir, con un electrolito de ceria-gadolinia al que se le ha añadido un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el porcentaje en óxido de bismuto encontrado en el electrolito coincide con el esperado y además ni en el ánodo ni en regiones del mismo próximas al electrolito se detecta su presencia. Estos resultados podrían indicar posiblemente que el bismuto presente en el electrolito no difunde hacia el ánodo.



**Figura 5.35.** Micrografía obtenida por MEB y análisis EDAX de un par Ni-CCO+GDC1Bi cosinterizado a 1350°C durante 2h.





**Figura 5.36.** Micrografía obtenida por MEB y análisis EDAX de un par Ni-CGO+CGO cosinterizado a 1400°C durante 2h.

**Tabla 5.8.** *Análisis composicional obtenido por EDAX sobre los puntos marcados de las figuras 5.34 y 5.35, respectivamente.*

Ni-CGO + GDC1Bi 1350°C/2h

	<b>Punto 1</b>	<b>Punto 2</b>	<b>Punto 3</b>	<b>Punto 4</b>
	<b>% Compuesto</b>	<b>% Compuesto</b>	<b>% Compuesto</b>	<b>% Compuesto</b>
Ni	0.00	45.48	0.00	42.73
CeO <sub>2</sub>	94.68	51.52	93.6	56.83
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.17	3.00	6.12	2.44
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.00	0.28	0.00

Ni-CGO + CGO 1400°C/2h

	<b>Punto 1</b>	<b>Punto 2</b>	<b>Punto 3</b>	<b>Punto 4</b>
	<b>% Compuesto</b>	<b>% Compuesto</b>	<b>% Compuesto</b>	<b>% Compuesto</b>
Ni	0.00	0.00	42.73	43.89
CeO <sub>2</sub>	95.02	94.23	54.83	53.41
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.97	5.77	2.44	2.69

A partir de las observaciones experimentales realizadas, se puede concluir que efectivamente ambos materiales, ánodo (Ni-CGO) y electrolito (CGO) son compatibles termoquímica y termomecánicamente, obteniéndose así unas interfases bien definidas, sin la presencia de grietas ni delaminaciones.

En segundo lugar, las características de los materiales que conforman los sandwiches cumplen con los requisitos requeridos para un buen funcionamiento de la pila como son un ánodo con una elevada porosidad y un electrolito denso. Y es más, el ánodo mantiene estas características incluso en la temperatura más elevada de cosinterización.

Finalmente, aunque ambos pares son válidos para formar una futura celda, el



hecho de que el par Ni-CGO+GDC1Bi posea un electrolito con una densidad extraordinariamente alta y de elevada conductividad iónica, y que además la temperatura de cosinterización sea inferior, 1350°C, hace pensar en dicho par como el óptimo para formar una pila SOFC.

## 5.11. REFERENCIAS

1. Duran P., Tartaj J., Capel F. & Moure C., "Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis", *Journal of the European Ceramic Society*, **23** (12), 2003, 2125-2133.
2. Dees D.W., Claar T.D., Easler T.E., Fee D.C. & Mrazek F.C., "Conductivity of Porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermets", *Journal of the Electrochemical Society*, **134** (9), 1987, 2141-2146.
3. Marinsek M., Zupan K. & Macek J., "Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method", *Journal of Power Sources*, **86** (1-2), 2000, 383-389.
4. Zhu W.Z. & Deevi S.C., "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **362** (1-2), 2003, 228-239.
5. Belyaev V.D., Politova T.I., Marina O.A. & Sobyenin V.A., "Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells", *Applied Catalysis a-General*, **133** (1), 1995, 47-57.
6. Holtappels P., Bradley J., Irvine J.T.S., Kaiser A. & Mogensen M., "Electrochemical characterization of ceramic SOFC anodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (8), 2001, A923-A929.
7. Rosch B., Tu H.Y., Stormer A.O., Muller A.C. & Stimming U., "Electrochemical characterization of Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for SOFC anodes", *Solid State Ionics*, **175** (1-4), 2004, 113-117.
8. Livermore S.J.A., Cotton J.W. & Ormerod R.M., "Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs", *Journal of Power Sources*, **86** (1-2), 2000, 411-416.

9. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M. & Newnham R.E., "Electrical-Resistivity of Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, **73** (8), 1990, 2187-2203.
10. Iverstiffe E., Wersing W., Schiess M. & Greiner H., "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC", *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, **94** (9), 1990, 978-981.
11. Okawa Y. & Hirata Y., "Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Sm-doped ceria cermet processed with nanometer-sized particles", *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (4), 2005, 473-480.
12. Steele B.C.H. *Proceedings of the First European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 1994. Lucerne, Suiza.
13. Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Mori M. & Iwata T., "Structure and Polarization Characteristics of Solid Oxide Fuel-Cell Anodes", *Solid State Ionics*, **40-1**, 1990, 402-406.
14. Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M., Mori M. & Iwata T., "Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel-Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, **137** (10), 1990, 3042-3047.
15. Minh N.Q., "Ceramic Fuel-Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (3), 1993, pp. 563-588.
16. Yang N.T., Meng X.X., Tan X.Y. & Li Z.M., "Anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Inorganic Materials*, **21** (2), 2006, 409-414.
17. Chakroborty A., Das Sharma A., Maiti B. & Maiti H.S., "Preparation of low-temperature sinterable  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$  powder by autoignition technique", *Materials Letters*, **57** (4), 2002, 862-867.
18. Lian J.S., Zhang X.Y., Zhang H.P., Jiang Z.H. & Zhang J., "Synthesis of nanocrystalline NiO/doped  $\text{CeO}_2$  compound powders through combustion of citrate/nitrate gel", *Materials Letters*, **58** (7-8), 2004, 1183-1188.
19. Shannon R.D., "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, **32** (SEP1), 1976, 751-767.
20. Kingery W.D. & Francois B., "The sintering of crystalline oxides: Interactions between grain boundaries and pores", en *Sintering and related phenomena*,

- Editores: Knezyński G.C., Hooton N. A. & Gibbon C.F., 1967, Gordon and Breach: New York. 23-34.
21. Badwal S.P.S. & Drennan J., "Yttria Zirconia - Effect of Microstructure on Conductivity", *Journal of Materials Science*, **22** (9), 1987, 3231-3239.
  22. Ishihara T., Shibayama T., Nishiguchi H. & Takita Y., "Nickel-Gd-doped CeO<sub>2</sub> cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite electrolyte", *Solid State Ionics*, **132** (3-4), 2000, 209-216.
  23. Bance P., Brandon N.P., Girvan B., Holbeche P., O'Dea S. & Steele B.C.H., "Spinning-out a fuel cell company from a UK University - 2 years of progress at Ceres Power", *Journal of Power Sources*, **131** (1-2), 2004, 86-90.
  24. Hayashi H., Kanoh M., Quan C.J., Inaba H., Wang S.R., Dokiya M. & Tagawa H., "Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria", *Solid State Ionics*, **132** (3-4), 2000, 227-233.
  25. Corbel G., Mestiri S. & Lacorre P., "Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with La<sub>2</sub>MO<sub>2</sub>O<sub>9</sub> fast oxide-ion conductor", *Solid State Sciences*, **7** (10), 2005, 1216-1224.
  26. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T. & Arai H., "Electrical-Properties of Ceria-Based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel-Cells", *Solid State Ionics*, **52** (1-3), 1992, 165-172.
  27. Majumdar S., Claar T. & Flandermeyer B., "Stress and Fracture-Behavior of Monolithic Fuel-Cell Tapes", *Journal of the American Ceramic Society*, **69** (8), 1986, 628-633.
  28. Laurencin J., Morel B., Bultel Y. & Lefebvre-Joud F., "Thermo-mechanical model of solid oxide fuel cell fed with methanex", *Fuel Cells*, **6** (1), 2006, 64-70.
  29. Huang K.Q., Tichy R.S. & Goodenough J.B., "Superior perovskite oxide-ion conductor; strontium- and magnesium-doped LaGaO<sub>3</sub>: I, phase relationships and electrical properties", *Journal of the American Ceramic Society*, **81** (10), 1998, 2565-2575.
  30. Zhang X.G., Ohara S., Maric R., Mukai K., Fukui T., Yoshida H., Nishimura M., Inagaki T. & Miura K., "Ni-SDC cermet anode for medium-temperature solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte", *Journal of Power Sources*, **83** (1-2), 1999, 170-177.

31. Zhang X., Robertson M., Decès-petit C., Xie Y., Hui R., sing Y., Styles E., Roller J., Kesler O., Maric R. & Ghosh D., "NiO-YSZ cermets supported low temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, **Disponible en red**, 6 de Mayo 2006.

## **Capítulo 6**

*Resultados experimentales: cátodo*

## 6.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos, las manganitas de lantano han sido ampliamente investigadas [1-5] y en concreto, las modificadas con iones de alcalinotérreos han sido los electrodos cerámicos mejor conocidos como cátodos para pilas de combustible de óxido sólido. Sin embargo presentan algunos problemas, y es que el lantano reacciona a altas temperaturas con los electrolitos YSZ formando fases secundarias como  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y los cationes alcalinotérreos también pueden reaccionar con la circonita o con los electrolitos basados en ceria formando respectivamente circonatos tipo perovskita,  $\text{SrZrO}_3$ , o ceratos principalmente de Ba y Sr. Todas estas fases secundarias poseen una baja conductividad e incluso llegan a ser aislantes

El propósito del presente capítulo, para así evitar todos estos problemas, será estudiar como posibles cátodos para SOFCs de temperatura intermedia, manganitas donde el lantano es sustituido por un catión más pequeño como el neodimio y además, estas manganitas son dopadas parcialmente en las posiciones B con cationes divalentes de metales de transición tales como, Co, Ni o Cu,  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , donde (Me = Co, Ni, Cu).

La sustitución del lantano por neodimio en las posiciones A y de metales de transición en las posiciones B de la estructura perovskita, se plantea como alternativa para obtener unos sistemas más estables, puesto que los pirocloros de tierras raras pesadas poseen una menor estabilidad a las temperaturas de fabricación y de trabajo [6].

De este modo, con el reemplazo del lantano por otros cationes de tierras raras más pesadas se evita la reacción con los electrolitos basados en ceria. Además estos sistemas poseen *a priori* un coeficiente de expansión térmica adaptable al del electrolito CGO así como una conductividad electrónica e iónica adecuada.

### 6.1.1. ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

#### 6.1.1.1. Factor de tolerancia de Goldschmidt

Observaciones experimentales realizadas en sistemas de óxidos dobles como  $\text{TRMnO}_3$ , siendo TR un catión de tierras raras, indican que el radio de los cationes sustitutivos es un factor crítico para establecer la estabilidad de la estructura perovskita. Así, mientras en el caso de cationes TR con radios iónicos superiores, dichos sistemas forman estructuras ortorrómbicas distorsionadas que cristalizan dentro del grupo espacial  $\text{Pbnm}$ , cuando los cationes son de menor radio iónico (desde Er a Lu), cristalizan con una estructura tipo hexagonal dentro del grupo espacial  $\text{P6}_3\text{cm}$  [7].

Como ya es bien sabido, el grado de distorsión de la estructura perovskita en compuestos  $\text{ABO}_3$  depende, entre otras causas, de efectos estéricos, asociados con cambios en los radios iónicos de los cationes constituyentes A y B. Dicha contribución está bien representada por el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ) descrito según la ecuación 6.1 para una estructura general  $\text{ABO}_3$  y el cual define por tanto, la estabilidad de la estructura perovskita con respecto a otras estructuras.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (6.1)$$

donde  $r_A$  es el radio de Goldschmidt del catión A,  $r_B$  es el radio de Goldschmidt del catión B,  $r_X$  es el radio de Goldschmidt del anión  $\text{O}^{2-}$ .

Dichos radios se derivan de medidas empíricas de las distancias interatómicas y están reportados en la literatura, tablas entre las que destacan la versión ampliada y extendida de éstos establecida por Shannon [8]. De este modo, el factor de tolerancia está relacionado con el grado de empaquetamiento de la red, y la estructura perovskita

(ideal -cúbica- y distorsionada –ortorrómbica-) es estable en el rango aproximado de  $1.00 \geq t \geq 0.77$ . Para  $t > 1$  tiende a ser más estable la estructura hexagonal mientras que para  $t < 0.77$  aparecen pocas estructuras tipo perovskita [9]. Así, cuando el factor de tolerancia disminuye, el grado de distorsión incrementa [10].

Sin embargo, en el caso de los compuestos basados en manganitas se deben considerar otros factores relacionados con la distorsión de la estructura, como son el efecto Jahn-Teller. Este efecto, asociado a los cationes  $Mn^{3+}$ , induce una acción de distorsión axial adicional, la cual es de naturaleza cooperativa [11]. Como consecuencia, la combinación de los bajos valores de  $t$  y el efecto Jahn-Teller, conducen a la modificación de la estructura con un alto grado de distorsión respecto a las perovskitas ortorrómbicas. Veamos la explicación de este efecto más en detalle.

#### 6.1.1.2. Efecto Jahn-Teller

Según el teorema de A. H. Jahn y E. Teller, en un sistema molecular no lineal con estados electrónicos degenerados ocurre una distorsión espontánea para disminuir la simetría y eliminar la degeneración de estados, resultando en un sistema de menor energía. En los metales de transición, este fenómeno se relaciona con los iones en coordinación octaédrica, principalmente en los casos en que los orbitales  $t_{2g}$  están igualmente ocupados, ya sea la mitad llenos o completamente llenos, además de que haya solamente un electrón o una vacante en los orbitales  $e_g$ . De la misma forma, se observa una distorsión en las configuraciones  $e_g^1$  o  $e_g^3$ .

De los cationes estudiados, el  $Mn^{3+}$  y el  $Cu^{2+}$  son los que presentan el efecto en forma más acentuada, cuyas configuraciones electrónicas satisfacen las condiciones requeridas (tabla 6.1) [12].



La distorsión más comúnmente observada es un alargamiento del octaedro a lo largo de los ejes. Dos ligantes opuestos están más lejos del ión metálico que los otros. Bajo tal distorsión tetragonal, el orbital  $d_z^2$  experimenta menos repulsión por los aniones vecinos, disminuyendo su energía respecto a  $d_{x^2-y^2}$ . La distorsión también elimina la degeneración del orbital  $t_{2g}$ , al generarse el orbital  $d_{xy}$  de mayor energía debido a la compresión a lo largo de x-y.

**Tabla 6.1.** *Distorsiones Jahn-Teller para iones en coordinación octaédrica.*

$d^n$	Configuración electrónica	Efecto Jahn-Teller
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$	Ninguno
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	Grande
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	Pequeño
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	Pequeño
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	Ninguno
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	Grande

## 6.2. SÍNTESIS DE LOS POLVOS PRECURSORES

En primer lugar se han preparado soluciones sólidas de  $NdMn_{0.5}Me_{0.5}O_3$  (Me = Ni, Co, Cu) en fase única a baja temperatura (600-700°C) por el método de solución de complejos polimerizables (PCS-EG), procedimiento similar al llevado a cabo en la obtención de electrolitos CGO y composites NiO-CGO en los apartados 4.2.1 y 5.3, respectivamente.

Una vez disueltos todos los iones y obtenida una disolución perfectamente transparente de un color verde intenso o rojo (en función de la naturaleza del catión dopante), se somete lentamente a calentamiento a 80°C durante 48h. Tras esta etapa se

puede comprobar como aparentemente se ha evaporado prácticamente todo el líquido, es decir, la disolución se ha convertido en un gel de color muy oscuro. Finalmente, con un segundo calentamiento a 120-130°C durante 4h se produce el inicio de la evaporación parcial de los solventes y en el gel, cada vez más seco y de color negro, se forman burbujas y una especie de espuma, fenómeno *puffing* [13]. Tras este proceso el gel polimérico se transforma en una resina polimérica.

### **6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PRECURSORES**

En primer lugar y al igual que se comentó cuando se abordó el tema de los ánodos, puesto que el mecanismo de reacción de este método de procesamiento ha sido extensamente desarrollado en el capítulo 4 referente a los electrolitos, en el caso de los cátodos nos hemos limitado a comprobar mediante análisis simultáneos de ATD/TG que se producen prácticamente los mismos fenómenos térmicos. Posteriormente y con el fin de confirmar la estructura química de los polvos en cuestión, se han realizado análisis por difracción de rayos-X sobre muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Además, mediante microscopía electrónica de barrido se ha estudiado simultáneamente la morfología de los distintos polvos precursores, desde el gel polimerizado a 130°C hasta la resina tratada a 320°C.

Aunque todos los análisis han sido realizados sobre cada uno de los sistemas perovskita estudiados, a lo largo de este apartado únicamente se mostrarán los resultados obtenidos para uno de ellos, en concreto el sistema  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ , puesto que los resultados obtenidos han sido similares en todos los casos.

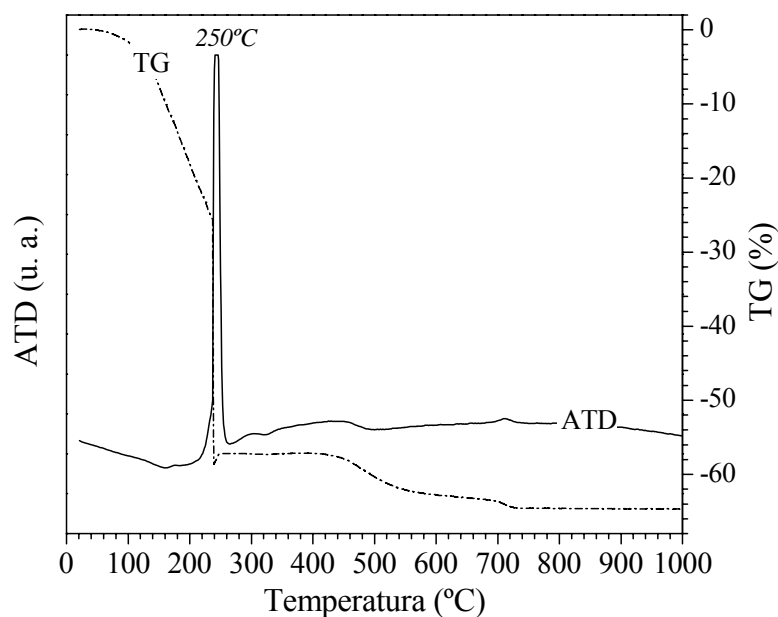
### **6.3.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO**

Las curvas simultáneas ATD/TG obtenidas tras tratar térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1000°C muestras de gel polimérico obtenido a 80°C y secado en estufa se ilustran en la figura 6.1.

A partir de esta figura se observa que el primer pico, aunque pequeño, aparece en la región de 130-200°C. El hecho de que lleve asociada una pérdida de peso tan pequeña como del 10% y que además se trate de un fenómeno endotérmico indica que puede ser debido a la evaporación de agua inherente en el gel polimérico, es decir, estaría asociado al proceso de secado del gel.

Nuevamente, la presencia de un pico exotérmico muy abrupto a aproximadamente 250°C, siendo casi una línea, acompañado de una drástica pérdida de peso (>50%) y de una expansión del volumen a gran escala, indica que a dicha temperatura ocurre un proceso de autocombustión, es decir, la resina se descompone en una estructura muy porosa y esponjosa. La eliminación de la mayor parte del material orgánico, podría estar asociada tanto a la descomposición de los nitratos en forma de gases tipo  $\text{NO}_x$  o  $\text{N}_2$  como a la eliminación de compuestos carbonados en forma gaseosa,  $\text{CO}_x$ .

Posteriormente, en un rango de temperaturas de 440 a 500°C las curvas ATD/TG revelan la presencia de una región amplia exotérmica, aunque energéticamente muy inferior al fenómeno comentado anteriormente, junto a una ligera pérdida de peso. Este nuevo pico podría indicar la descomposición de compuestos orgánicos residuales. Finalmente, a aproximadamente 650°C y con una pérdida de peso despreciable se observa ligeramente un pequeño pico exotérmico, proceso que con estas características es consecuencia de la cristalización de los óxidos formados.



**Figura 6.1.** ATD/TG correspondiente al gel precursor de composición  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ .

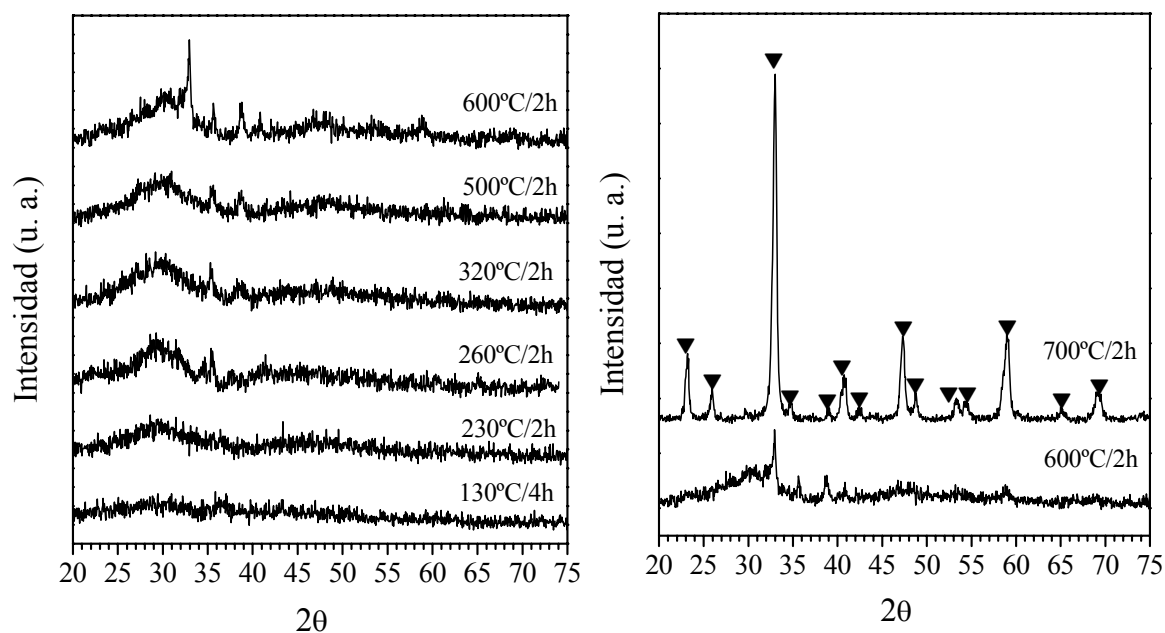
### 6.3.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

En la figura 6.2 se representan los difractogramas de rayos-X del sistema  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ , correspondientes a la evolución estructural desde la formación de la resina polimérica a 130°C/4h y 230°C/2h y la descomposición/oxidación de la misma tras el proceso de autocombustión (260°C/2h), hasta la obtención del polvo precursor tratado térmicamente en un rango de temperaturas de 320 a 700°C durante 2h.

Tanto el gel como la resina polimérica están formados de una materia orgánica amorfa y permanece como tal incluso tras la reacción de descomposición. Por otro lado, la no aparición de un plató en la curva ATD (figura 6.1) y la no observación en el polvo tratado a 260°C de nuevos picos DRX atribuibles a la formación de nuevas fases secundarias, indica que durante el curso de la autocombustión posiblemente no se forman fases intermedias ni segregación de alguno de los componentes, sino que la alta

homogeneidad en la distribución de los cationes  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Me}^{2+}$  en la matriz amorfa de la resina formada, conduce directamente a la formación del compuesto  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$ , ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) a una temperatura relativamente baja entre 600-650°C. A 700°C/2h, la fase perovskita como fase única, está totalmente formada.

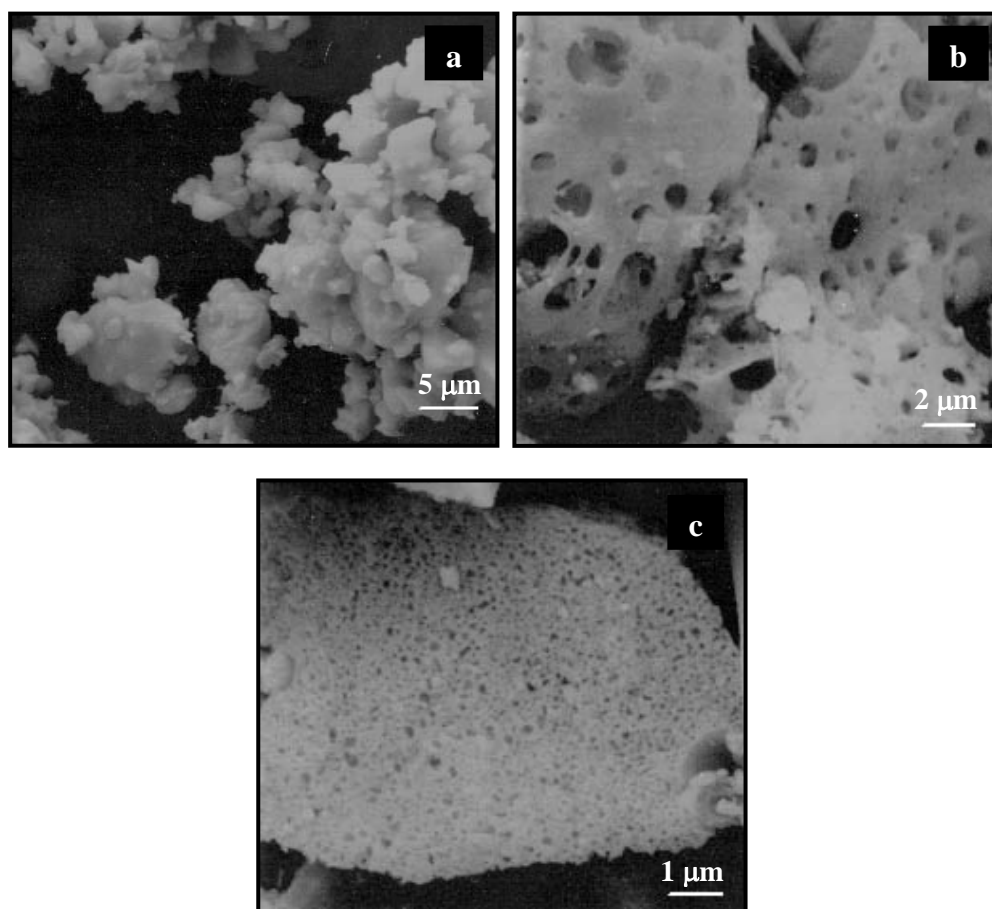
Esto da una idea de la elevada homogeneidad del polvo cerámico preparado y su alta reactividad para formar a baja temperatura la estructura perovskita, contrariamente a lo que sucede en un material preparado por el método convencional de la mezcla de óxidos, donde generalmente se observa la formación de especies intermedias y la cristalización de la estructura perovskita como fase única a temperaturas muy superiores ( $\geq 1100^\circ\text{C}$ ) [14]



**Figura 6.2.** Evolución de los difractogramas de rayos-X desde el gel polimérico hasta la obtención de los polvos  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  con estructura perovskita (▼).

### 6.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La figura 6.3 muestra una micrografía (MEB) típica correspondiente al gel seco o resina polimérica obtenida a 130°C durante 4h y otras dos de la resina precursora, sin pulverizar, tratada a 230 y 260°C durante 2h, es decir, micrografías antes y después de producirse la descomposición de la resina polimérica.



**Figura 6.3.** (a) Micrografías MEB del gel polimérico tratado a 130°C/4h, (b) resina polimérica bajo un tratamiento térmico hasta 230°C y (c) resina precursora tratada a 260°C.

De la observación de dichas micrografías se puede comprobar el cambio tan espectacular que sufre el polvo tras el proceso exotérmico de autocombustión. Así, el

gel polimérico (figura 6.3.a) presenta una morfología característica de aglomerados esféricos y duros que contienen poros muy pequeños en su interior, causados probablemente por la eliminación de algún producto volátil, como por ejemplo vapor de agua. En cambio, en la resina tratada a 230°C (figura 6.3.b) se observan trozos de material de diversos tamaños que presentan una gran cantidad de poros esféricos de gran tamaño, resultado de la emisión violenta de gases durante el inicio de la descomposición de la resina. Una vez que tiene lugar la reacción de autocombustión (polvo tratado a 260°C/2h) el polvo presenta una estructura tipo *esponja* con una gran cantidad de poros submicrónicos, incluso de tamaño inferior a las 0.2  $\mu\text{m}$ . (figura 6.3.c). Además, puede observarse el tamaño nanométrico de las partículas de polvo.

## 6.4. PARÁMETROS DE RED

Los parámetros de red se determinaron a partir de los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras en polvo y utilizando silicio como patrón interno. Estos datos se determinaron sobre polvo calcinado a 750°C/2h a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. A esta temperatura de calcinación la fase perovskita está bien cristalizada. En la tabla 6.2 se representan los parámetros cristalográficos (con una desviación en todos los casos de  $\pm 0.0005$  nm) de los tres sistemas perovskitas sintetizados.

Como ya es bien sabido, dentro de la simetría ortorrómbica se pueden distinguir dos subtipos de estructuras:

- Ortorrómbicas tipo O cuando  $a \leq \frac{c}{\sqrt{2}} \leq b$ , caracterizadas por una deformación de la red relativamente pequeña.

- Ortorrómbicas tipo O' cuando  $\frac{c}{\sqrt{2}} \leq a \leq b$ , en el caso de una deformación de la red significativamente más grande.

**Tabla 6.2.** *Parámetros de red, factor de ortorrombicidad y volumen de la celda unitaria de los diferentes sistemas NdMn<sub>0.5</sub>Me<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>.*

Naturaleza del metal	a (nm)	b (nm)	c (nm)	b/a	V (nm <sup>3</sup> )	Simetría
NdMnO <sub>3</sub>	0.5408	0.5788	0.7555	1.07	0.2364	tipo O'
NdCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	0.5433	0.5579	0.7527	1.027	0.2281	tipo O'
NdCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	0.5429	0.5564	0.7599	1.025	0.2297	tipo O'
NdNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	0.5428	0.5560	0.7510	1.024	0.2267	tipo O'

De acuerdo a los parámetros cristalográficos obtenidos, se confirma que todos los sistemas estudiados, NdMn<sub>0.5</sub>Me<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, presentan estructuras perovskitas ortorrómbicas de simetría del tipo O' dentro del grupo espacial de simetría Pbnm.

Los parámetros de red, junto con el correspondiente coeficiente de ortorrombicidad, b/a, y el volumen de la celda, muestran en todos los sistemas que la sustitución del Mn<sup>3+</sup> por los metales de transición, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ó Ni<sup>2+</sup> en las posiciones B de la estructura perovskita conlleva a un mayor grado de compactación de la celda unidad.

La conducta en la variación de los parámetros de red denota la compactación de la celda a causa de la sustitución de los cationes Mn<sup>3+</sup> por los cationes Me<sup>2+</sup>. El decrecimiento de los parámetro b, a y c indica que el sistema tiende hacia un mayor grado de simetría a través de la contracción inicial en el plano *ab*, descrita por el factor



de ortorrombicidad b/a. (A pesar del aumento del parámetro c en el caso del sistema dopado con cobre).

Los diferentes comportamientos pueden explicarse de acuerdo a las características de cada catión.

Al incorporar  $\text{Ni}^{2+}$  en sustitución del catión  $\text{Mn}^{3+}$ , la conservación de la carga establece que una cantidad de los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , cambie para formar  $\text{Mn}^{4+}$ . Este fenómeno debilita el efecto cooperativo Jahn-Teller (debido a los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ ), puesto que ni los cationes  $\text{Mn}^{4+}$  ni los  $\text{Ni}^{2+}$  poseen dicho efecto. Además, también sería posible que se crearan vacantes aniónicas como compensación de carga.

En el caso del cobre, la situación es algo parecida a la anterior. Al sustituir cationes  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$ , una cantidad de estos cambia al estado de valencia  $\text{Mn}^{4+}$ . En principio, debería cambiar de estado de valencia una cantidad de manganeso equivalente a la sustituida sin embargo, se sabe que la compensación de carga también es posible mediante la formación de vacantes aniónicas. En este caso el cobre tiene un fuerte efecto Jahn-Teller, aunque contrario al del  $\text{Mn}^{3+}$ , con lo cual ambos efectos se compensan mutuamente y la celda aunque es ligeramente algo más distorsionada respecto de los sistemas con níquel o cobalto, al compararlo con la manganita pura presenta cierto incremento de la simetría.

Finalmente, para el caso del cobalto, en principio, los cationes  $\text{Co}^{2+}$  introducidos sustituyen a los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  y al igual que en los casos anteriores, por un fenómeno de compensación de carga se induce la aparición de cationes  $\text{Mn}^{4+}$ . En consecuencia, la red está más distorsionada que en el resto de los casos vistos anteriormente, puesto que al efecto Jahn-Teller de los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  hay que unir el de los cationes  $\text{Co}^{2+}$ , que aunque su efecto sea pequeño es cooperativo con el anterior.

No obstante hay que recordar, que el estado de valencia del  $\text{Co}^{2+}$  es muy inestable y puede coexistir en presencia de cationes  $\text{Co}^{3+}$ , con lo que el  $\text{Mn}^{3+}$  podría estar en equilibrio con  $\text{Mn}^{4+}$  satisfaciendo la condición del equilibrio de la carga. Según este último planteamiento la red de la manganita dopada con cobalto debería estar muy distorsionada al poseer un mayor efecto Jahn-Teller, consecuencia del mayor número de cationes  $\text{Mn}^{3+}$ . Sin embargo este comportamiento no se observa, y aunque la red presenta una cierta distorsión y además mayor que en el caso de los sistemas con cobre o níquel, esta distorsión no es elevada. Esto podría indicar que realmente la cantidad de cationes  $\text{Co}^{3+}$  presentes no es muy numerosa.

Por otra parte, el factor de ortorrombicidad,  $b/a$ , es próximo a la unidad en todos los casos, siguiendo la secuencia  $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni}$ . Asumiendo un número de coordinación octaédrico en todos los cationes, la secuencia de radios iónicos efectivos [8] es como sigue  $\text{Co}^{2+}(0.745 \text{ \AA}) > \text{Cu}^{2+}(0.73 \text{ \AA}) > \text{Ni}^{2+}(0.69 \text{ \AA})$ , de acuerdo a la variación  $b/a$  mostrada anteriormente.

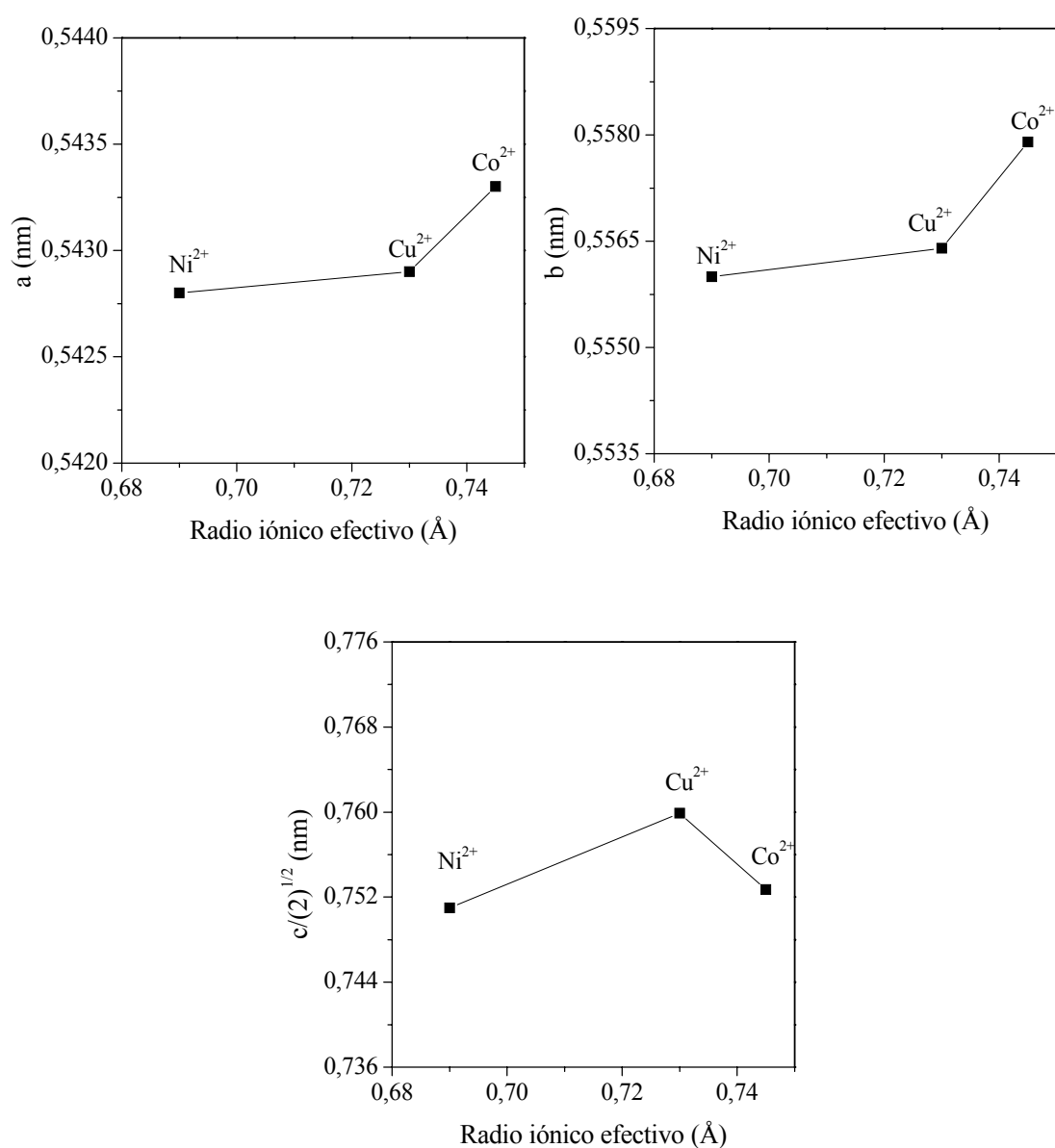
En resumen, conforme aumenta el radio iónico del catión dopante (es decir, disminuye el factor de tolerancia) aumenta la distorsión de la red. Siendo en todos los casos sistemas más simétricos respecto de la manganita pura, consecuencia de la menor presencia en número de cationes  $\text{Mn}^{3+}$  los cuales presentan un fuerte efecto Jahn-Teller.

En la figura 6.4 se muestra la variación de los parámetros de red de las soluciones sólidas  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), como una función del radio iónico efectivo de cada catión. Puede observarse el efecto del factor de tolerancia en la simetría de la perovskita.

De tal modo que, conforme aumenta el radio iónico efectivo del catión que sustituye a los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  (disminuye el factor de tolerancia) y aumentan los

parámetros de red de la celda. Excepto en el caso del sistema con cobre en el que el parámetro  $c$  aumenta espectacularmente.

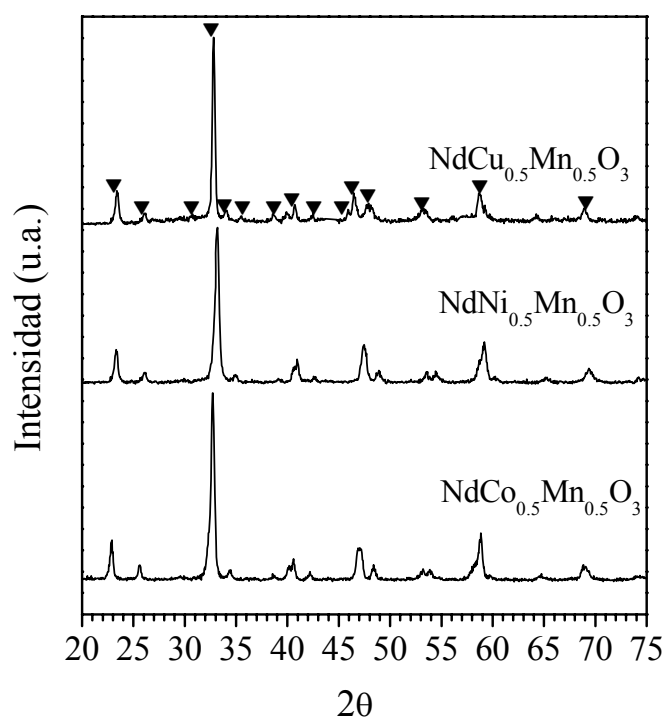
Este sistema presenta un fenómeno de elongación a lo largo del eje  $c$ , es decir, el octaedro se alarga a lo largo de uno de sus ejes, contrariamente a lo que ocurre en los sistemas con níquel o cobalto.



**Figura 6.4.** Variación de los parámetros de red en función del radio iónico del catión modificador para las composiciones  $NdMe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ .

## 6.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CALCINADOS

Tras un estudio exhaustivo de diferentes temperaturas y tiempos de calcinación, el tratamiento ha sido optimizado en 650°C durante 6h a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min. Una temperatura no demasiado alta y suficiente como para eliminar prácticamente la totalidad de la materia orgánica presente y un tiempo de tratamiento suficiente como para obtener la fase perovskita totalmente cristalizada como fase única, tal y como se deduce de la observación de los correspondientes difractogramas de rayos-X (figura 6.5). Todos los picos de difracción pueden ser indexados de acuerdo a una simetría ortorrómbica de grupo espacial Pbnm.



**Figura 6.5.** Difractogramas de rayos-X de los diferentes polvos calcinados a 650°C/6h.

(▼) Estructura perovskita de la solución sólida  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

La superficie específica de estos polvos, determinada por el método BET, fue de 13.5, 20 y 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Bajo la suposición de que el polvo está constituido de partículas esféricas, este valor correspondería a un tamaño de partícula promedio,  $d_s$ , de 60<sup>±20</sup> nm aplicando la *ecuación 4.2.9* y teniendo en cuenta el valor de la densidad teórica. Los valores de densidad teórica, calculados a partir de los parámetros cristalográficos, están representados en la tabla 6.3 junto al resto de las características principales de los polvos precursores calcinados.

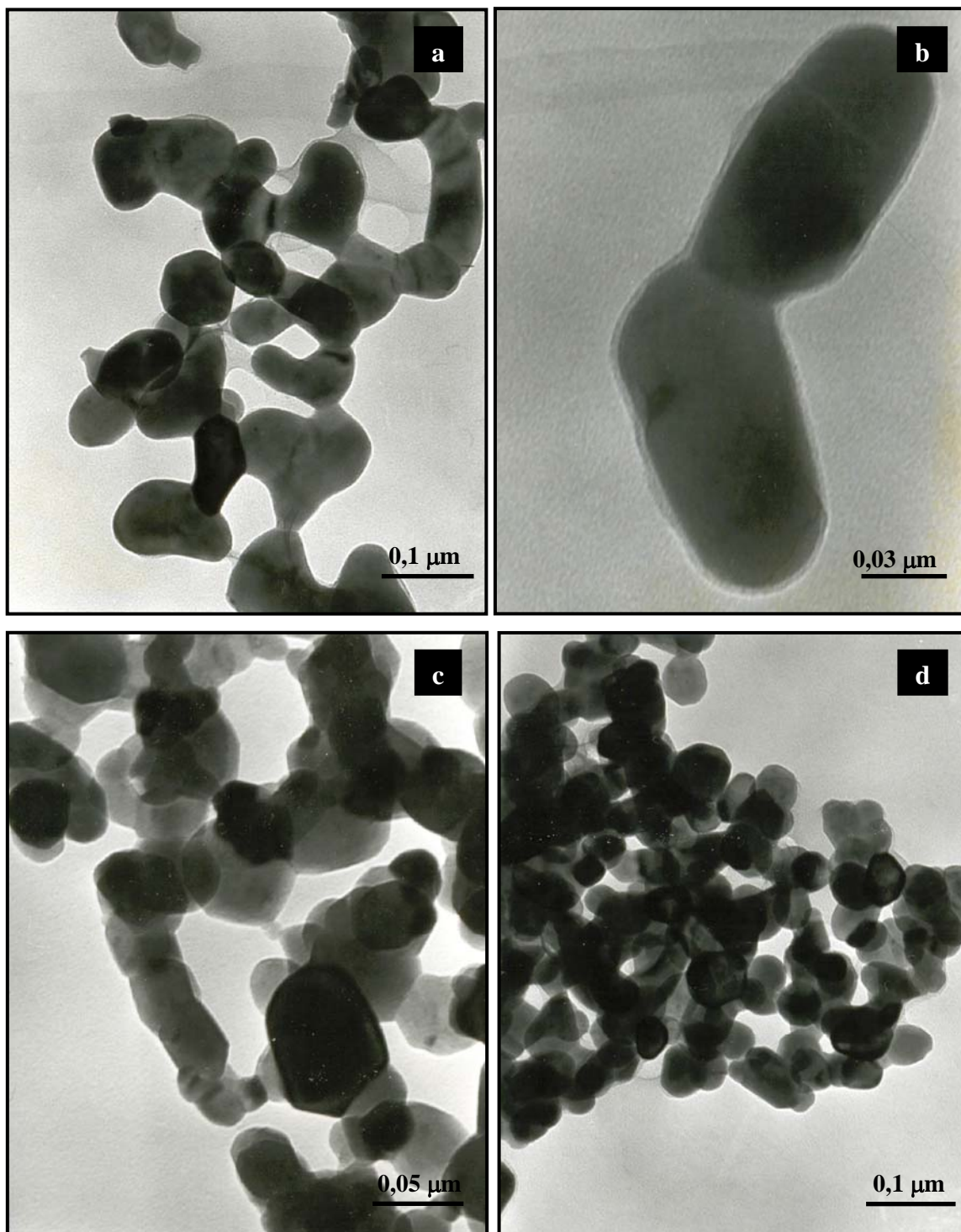
En las micrografías MET de los polvos cerámicos (figura 6.6) pueden observarse partículas individuales con tamaños de aproximadamente 50 nm. En algunos casos, valores ligeramente inferiores a los obtenidos anteriormente, puesto que la morfología de las partículas es ligeramente alargada y no esférica como se presupone al aplicar la *ecuación 4.2.9*.

**Tabla 6.3.** Características principales de los polvos precursores calcinados.

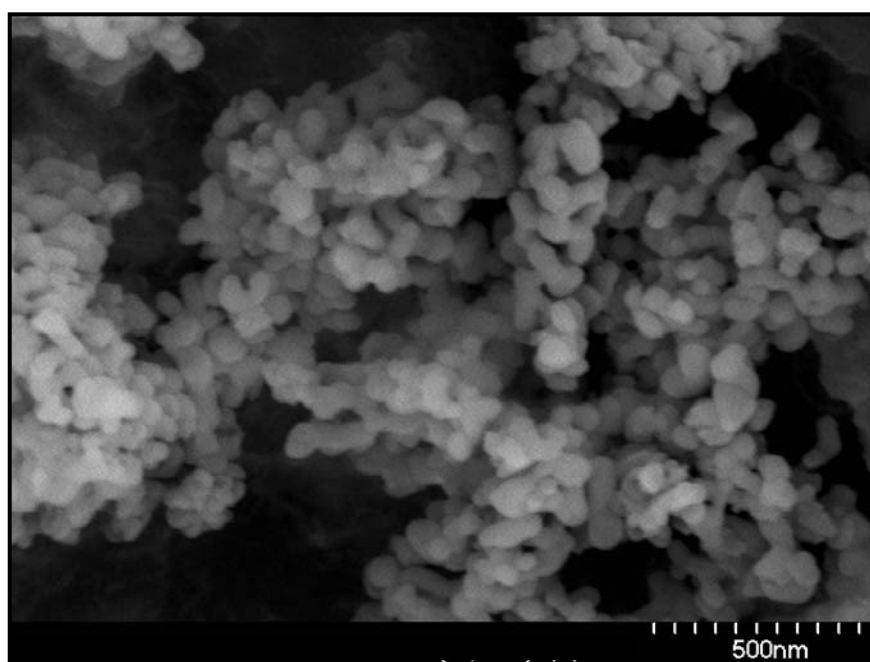
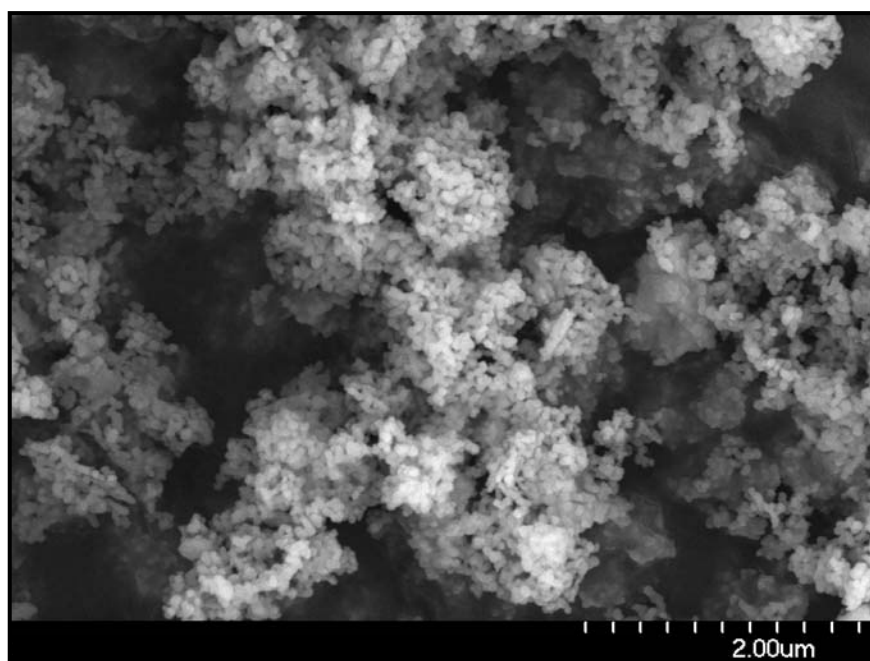
Composición	Dens. teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Tamaño part. (Coulter) $d_{50}$ (μm)	Superficie específica S (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño part. (BET) $d_s$ (nm)	Tamaño part. (MET) $d_{MET}$ (nm)	Tamaño cristalito $d_{DRX}$ (nm)
NdNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	7.23	1.03	20	41	45 <sup>±10</sup>	28
NdCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	7.17	1.11	13.5	62	50 <sup>±20</sup>	37
NdCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	7.28	1.30	10	82	40 <sup>±10</sup>	31

En la figura 6.7 y 6.8 se representan, a modo de ejemplo, micrografías MEB a distintos aumentos de polvos calcinados correspondientes a los sistemas NdMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> y NdMn<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. El tamaño de los aglomerados observados en

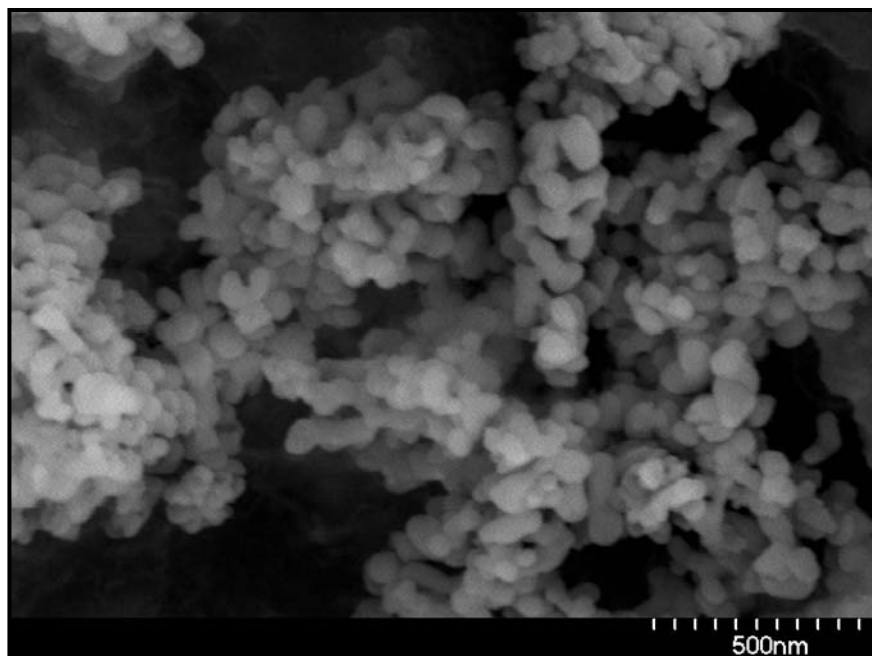
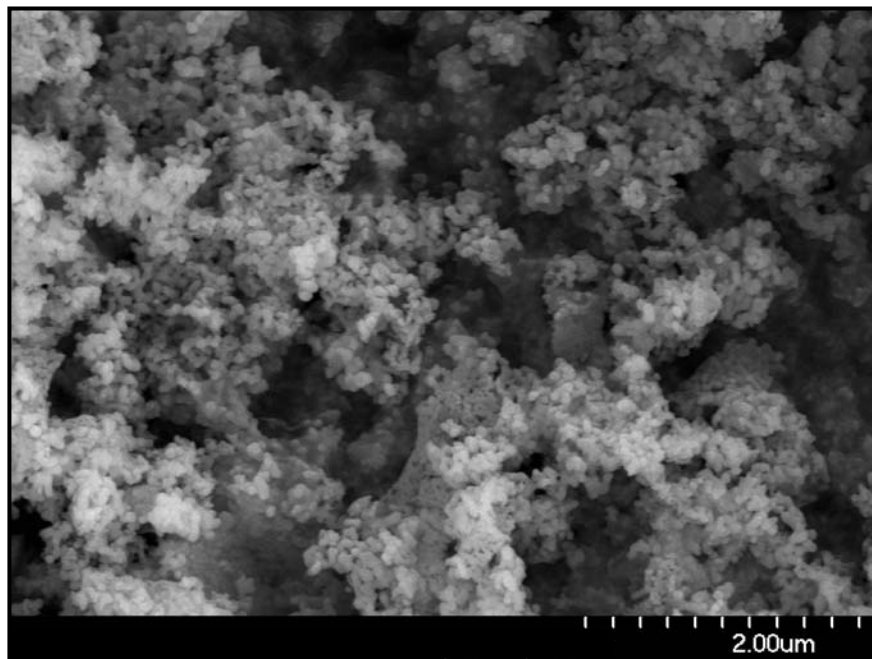
ambos casos es muy similar. La observación en detalle de estas micrografías confirma que dichos aglomerados están formados a su vez de partículas nanométricas.



**Figura 6.6.** Micrografías obtenidas por MET de polvos calcinados a 650°C durante 6h, (a y b)  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , (c)  $\text{NdNi}_{0.5}\text{MnO}_3$  y (d)  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .



**Figura 6.7.** Micrografías obtenidas por microscopía de emisión de campo de polvos  $\text{NdNi}_{0.5}\text{MnO}_3$  calcinados a  $650^\circ\text{C}$  durante 6h.

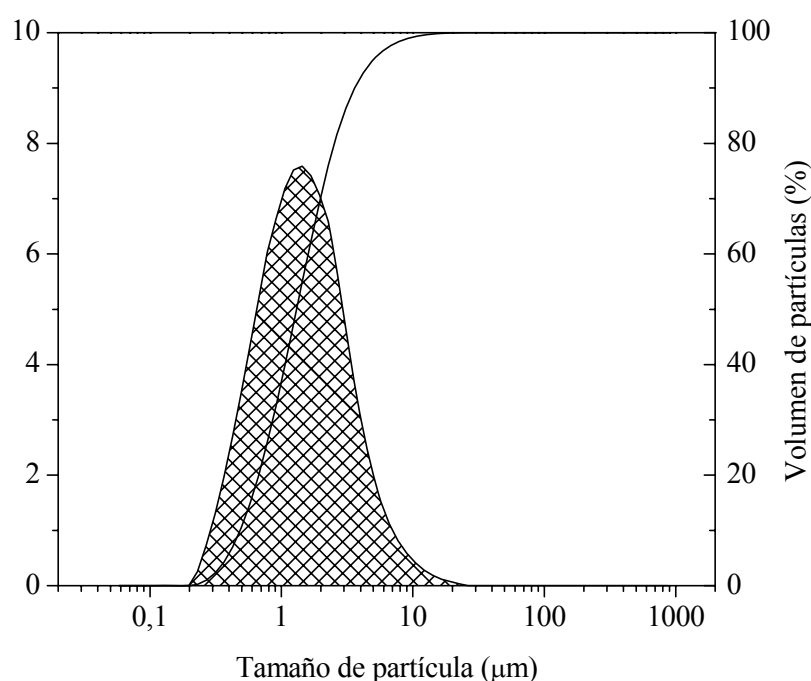


**Figura 6.8.** Micrografías obtenidas por microscopía de emisión de campo de polvos  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  calcinados a 650°C durante 6h..



En la figura 6.9 se presenta el análisis mediante granulometría láser del polvo correspondiente a la composición dopada con níquel. Se observa una distribución unimodal de aglomerados, en un rango de 0.2 a 20  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños de aglomerados son muy frecuentes en las manganitas con tamaño de partícula muy pequeño [15]. El resto de composiciones, no mostradas, presentan unas curvas de distribución con hábitos muy similares, siendo la única diferencia un ligero ensanchamiento de la curva en la manganita dopada con cobre. Este resultado está de acuerdo con la presencia de aglomerados, observados en las micrografías obtenidas utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido.

La determinación del tamaño de cristalito, por medio de la técnica de difracción de rayos-X, indica la presencia de partículas individuales con diámetros de  $35\pm 5$  nm, lo que también concuerda con los tamaños de las partículas individuales observadas en las micrografías MET y MEB.

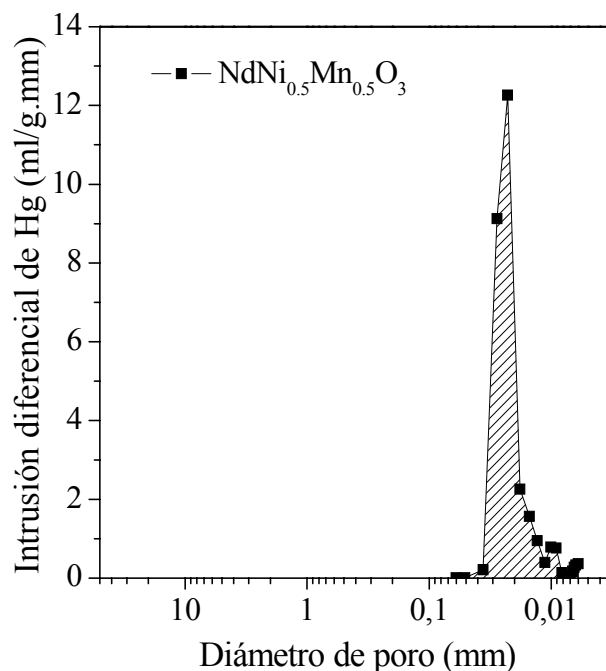


**Figura 6.9.** Distribución de tamaño de partícula realizada mediante la técnica Coulter en polvos de composición  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  calcinados a  $650^\circ\text{C}/6\text{h}$ .

## 6.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS EN VERDE

La preparación de un polvo muy fino con una distribución de tamaños de aglomerados estrecha y muy blandos, consecuencia de la morfología esférica de los mismos, conllevará presumiblemente a la obtención de muestras en verde muy compactas y con una porosidad uniforme y no elevada.

En la figura 6.10 se muestra una curva representativa correspondiente a la manganita dopada con níquel. Aunque se encuentran poros con tamaños que oscilan entre 60 nm y <6 nm (porosidad asociada por tanto a poros interpartícula y entre cristalitos, respectivamente), la curva de distribución es muy estrecha y prácticamente unimodal, con un tamaño promedio de poro de aproximadamente 30 nm y una cola entorno a 10 nm.



**Figura 6.10.** Distribuciones de tamaño de poro correspondientes a las muestras en verde para la composición  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

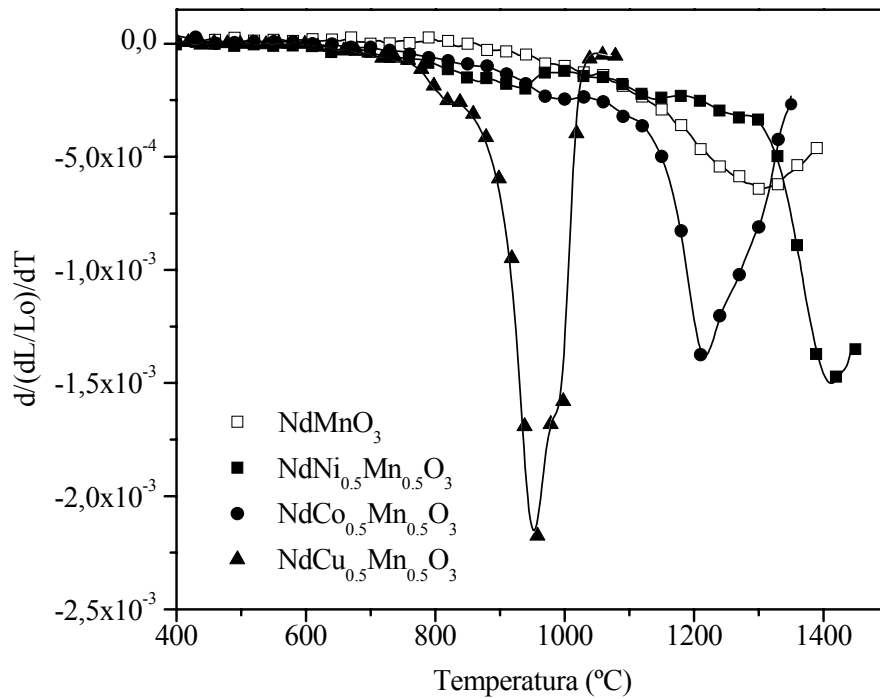
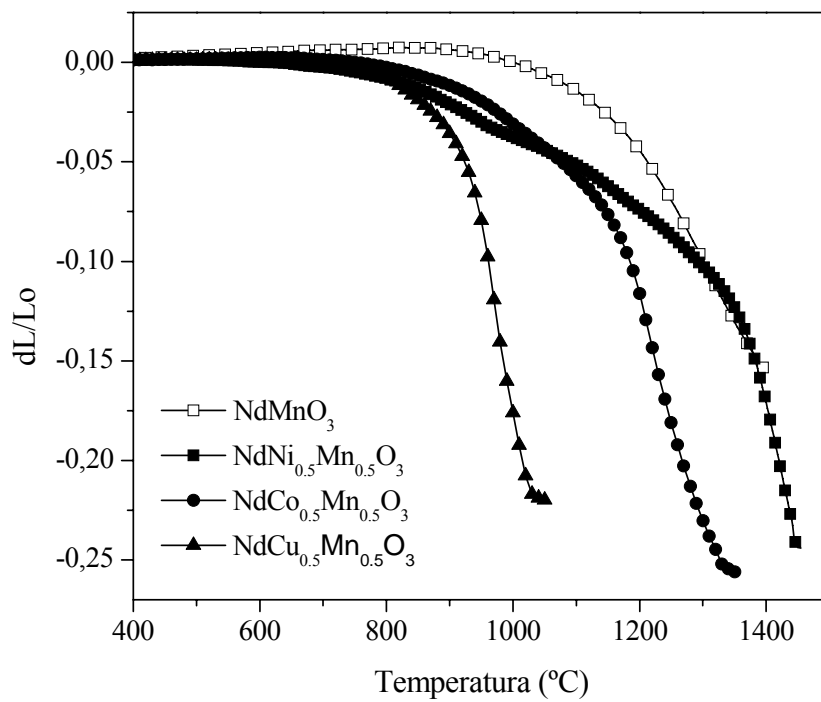
En la tabla 6.4 se muestran junto a los valores de densidad de los compactos en verde para cada uno de los sistemas estudiados, los resultados obtenidos del rango de los diámetros de poro así como del tamaño de poro promedio. Como era de esperar, los ensayos de porosimetría de mercurio realizados, muestran en todos los casos una distribución cuasiunimodal muy similar, lo que está indicando que la porosidad no depende del tipo de catión dopante sino que simplemente es debida al método de procesamiento utilizado y su reproducibilidad.

**Tabla 6.4.** *Características principales de los compactos en verde.*

<b>Composición</b>	<b>Densidad en verde (%)</b>	<b>Rango de tamaños de poro (nm)</b>	<b>Diámetro de poro promedio (nm)</b>
NdNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	55.2	<6 - 60	23.3
NdCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	50.3	8 – 65	28.6
NdCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	44.5	10 – 80	42

## 6.7. PROCESO DE SINTERIZACIÓN

En la figura 6.11 y 6.12 se muestran las curvas obtenidas mediante análisis dilatométricos, de contracción lineal y de velocidad de contracción de cada una de las composiciones estudiadas en función de la temperatura de sinterización. Además, a modo de comparación se representa el comportamiento de una manganita pura sintetizada mediante el mismo método de procesamiento por vía química.



En la tabla 6.5 se resumen los valores numéricos de temperatura y velocidad máxima de contracción así como de contracción final y densidad final relativa alcanzada para cada uno de los sistemas.

**Tabla 6.5.** *Resultados principales de los análisis dilatométricos realizados sobre muestras  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .*

Composición	Condiciones sinterización	Máxima contracción	Velocidad máx. contracción	Contracción final	Densidad final
	(°C)	(°C)	(K <sup>-1</sup> )	(%)	(%)
NdMnO <sub>3</sub>	1400	1300	6.4x10 <sup>-4</sup>	15	≈92
NdNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1450	1425	1.5x10 <sup>-3</sup>	25	≈90
NdCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1350	1220	1.4x10 <sup>-3</sup>	25.8	94
NdCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1050	950	2.1x10 <sup>-3</sup>	22.2	98

A partir del análisis de las curvas de distribución de tamaños de poro (similar en las tres composiciones esperadas), se debería esperar un comportamiento dilatométrico similar en todos los casos. Sin embargo, la sustitución parcial del manganeso por cobre, cobalto o níquel desplaza el inicio del proceso de densificación a temperaturas más bajas. En concreto, la adición de cobre disminuye la temperatura de la velocidad máxima de contracción en 350°C, respecto de la manganita pura, desde 1300°C hasta 950°C.

En el caso de la sustitución con cobalto dicha disminución es de 80°C y en el caso de la perovskita sustituida con níquel la temperatura del máximo en la velocidad de contracción incrementa ligeramente respecto de la composición perovskita pura, de tal modo que a 1400°C aun no se ha completado la densificación. De este modo, mientras el sistema NdCu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> casi ha obtenido una densificación completa a 1000°C con

aproximadamente un 98% de densidad relativa y el sistema dopado con cobalto alcanza un 94% de densidad relativa a 1350°C, en el caso de la manganita con níquel es necesario alcanzar temperaturas superiores a los 1450°C si se desean obtener unos valores de densidad relativa superiores al 90%.

También se observa, que en los tres sistemas dopados parcialmente,  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , la anchura del rango de temperaturas donde tiene lugar la contracción más importante es bastante más estrecho, especialmente en el caso  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , donde además el valor de la velocidad máxima incrementa considerablemente.

Una mejora en el proceso de densificación con estas características, se identifica comúnmente con un mecanismo de densificación asistido en fase líquida [16]. Sin embargo, la ausencia de un punto eutéctico a baja temperatura en el sistema ternario Nd-Me-Mn, sugiere que la rápida velocidad de densificación en estas perovskitas no puede ser asociado a una sinterización en fase líquida, y por lo tanto, predomina otro mecanismo de sinterización diferente, al menos en las primeras etapas del proceso de densificación. El efecto del cobre en la mejora en la densificación podría ser explicado con el hecho de que el cobre posee una mayor actividad termoquímica respecto del manganeso.

Comportamientos similares reportados por Gutierrez y col. [14, 17] fueron observados en sistemas  $\text{YCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{YCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{YNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

Resumiendo, los resultados obtenidos confirman la obtención de un polvo en verde muy compacto y con una distribución de poros muy estrecha. De forma que la existencia únicamente de un solo máximo de contracción está asociada a la presencia de un tamaño de poro similar en todo el compacto.

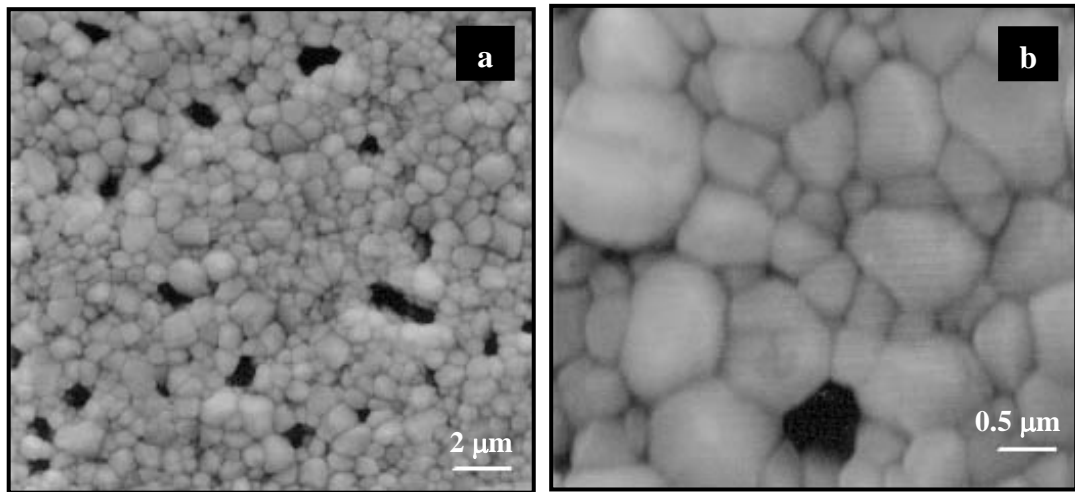
## 6.8. DESARROLLO MICROESTRUCTURAL

Una microestructura típica de la muestra de composición  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sintetizada a  $1450^\circ\text{C}$  sin tiempo de parada con un 96.4% de densidad, se representa en la micrografía 6.13. Se observan granos relativamente pequeños, con una distribución muy uniforme de tamaños de  $\sim 0.4$  a  $\sim 1.2\ \mu\text{m}$ , determinados mediante el analizador de imagen (figura 6.15.a).

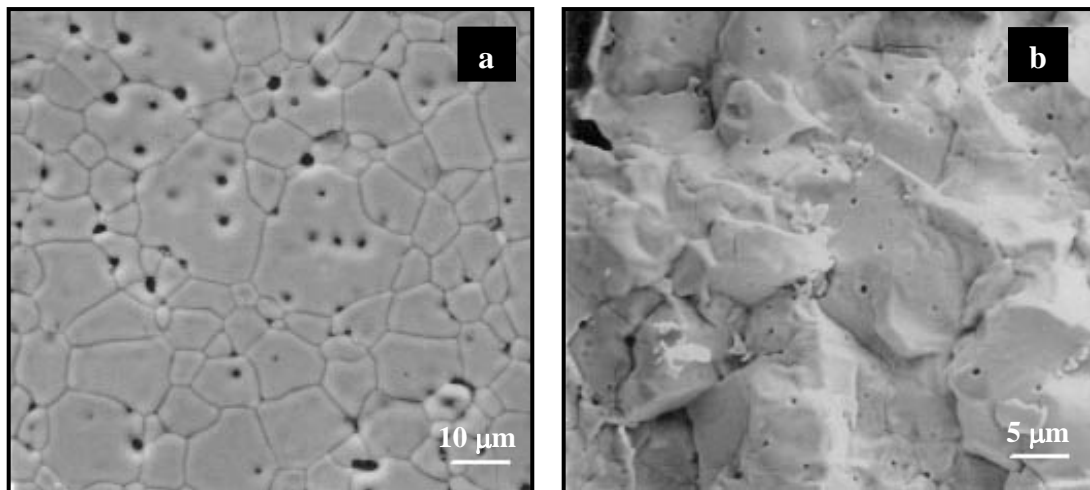
Las muestras  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sintetizadas a  $1350^\circ\text{C}$  sin tiempo de parada, presentan una microestructura con un 97.3% de densidad relativa. Además en la micrografía 6.14.b se observa la presencia de una elevada porosidad intragranular, es decir, poros atrapados dentro de los granos consecuencia de la evolución de oxígeno gaseoso a elevada temperatura generada a partir del proceso de reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ . Mediante la técnica de análisis de imágenes, se puede determinar que la distribución bimodal está constituida por granos muy grandes de  $\sim 10\ \mu\text{m}$  y granos más pequeños de  $\sim 2.5\ \mu\text{m}$  (figura 6.15.b).

A mayor magnificación (figura 6.16 y 6.17), se observa que sobre la superficie de los granos existe un efecto de formación de maclas. Este es un comportamiento típico de la existencia de una transición en la estructura, que tiene lugar posiblemente durante el proceso de enfriamiento. De tal forma que es posible suponer que a la temperatura de sinterización ( $1350^\circ\text{C}$ ) la estructura perovskita con simetría ortorrómbica sufre una transición hacia una estructura más simétrica, cúbica o incluso tetragonal, fenómeno que está ocurriendo en muchas perovskitas de baja simetría.

Un *mapping* sobre esta zona revela un análisis composicional (figura 6.18 y tabla 6.6) coherente con el estequiométrico y además con una distribución de los componentes muy homogénea.

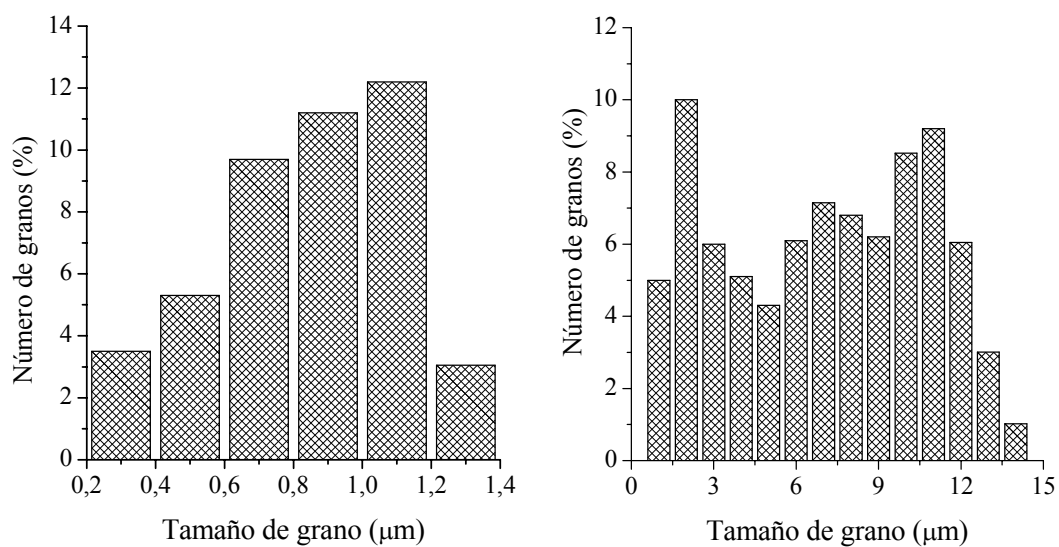


**Figura 6.13.** Micrografías obtenidas por MEB a distintos aumentos de superficies pulidas de muestras  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$ .

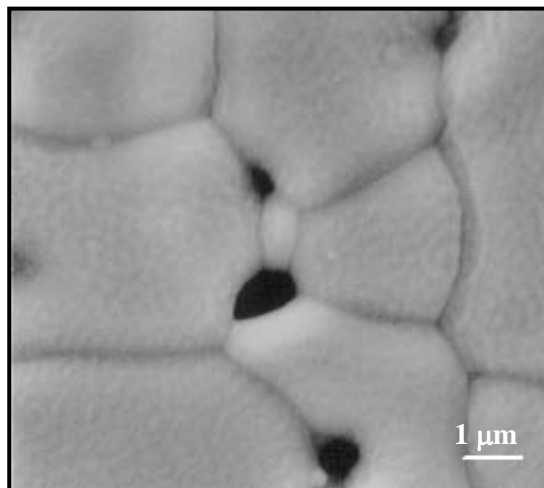


**Figura 6.14.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$ , (a) superficie pulida y (b) fractura fresca.

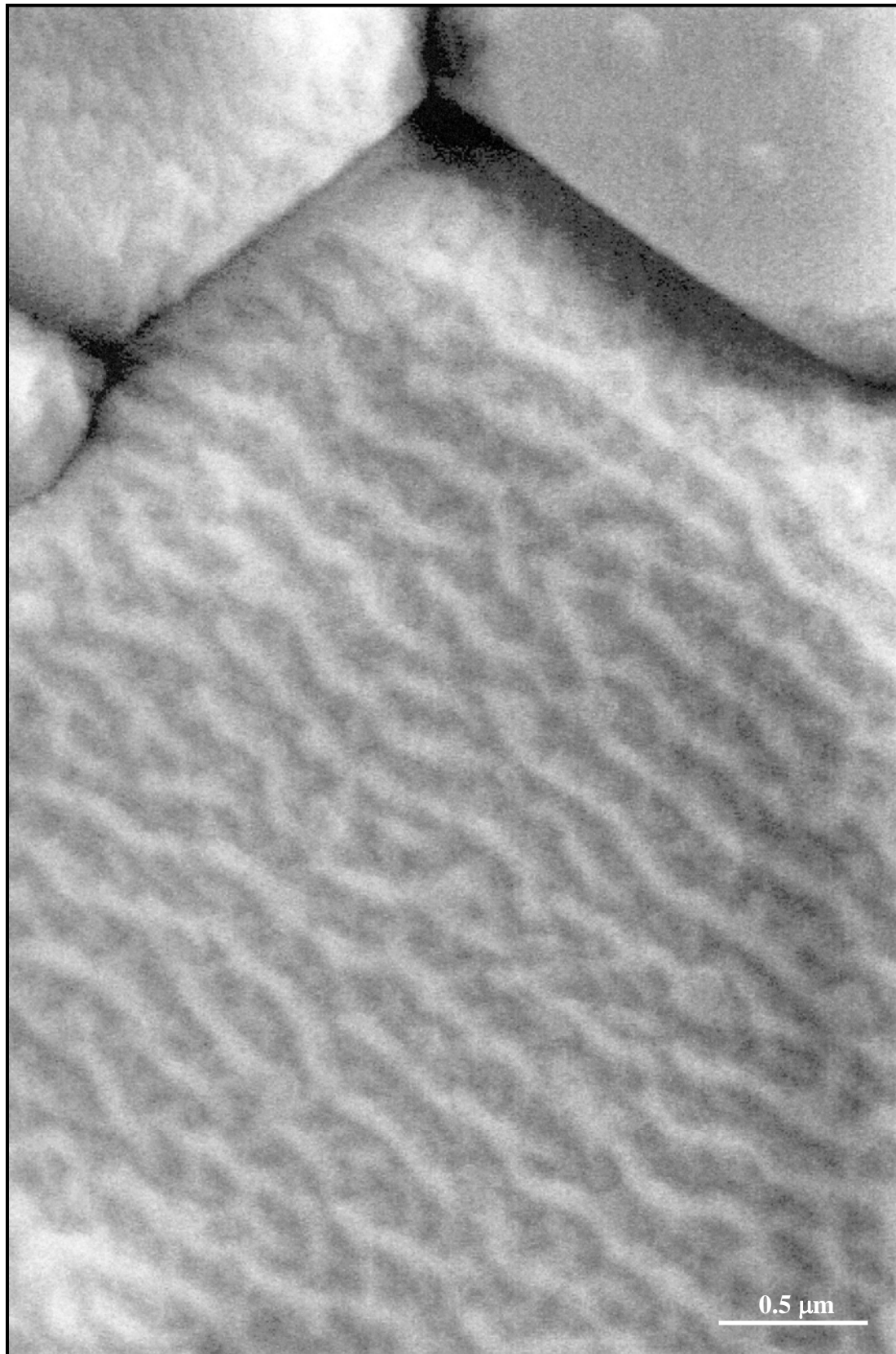




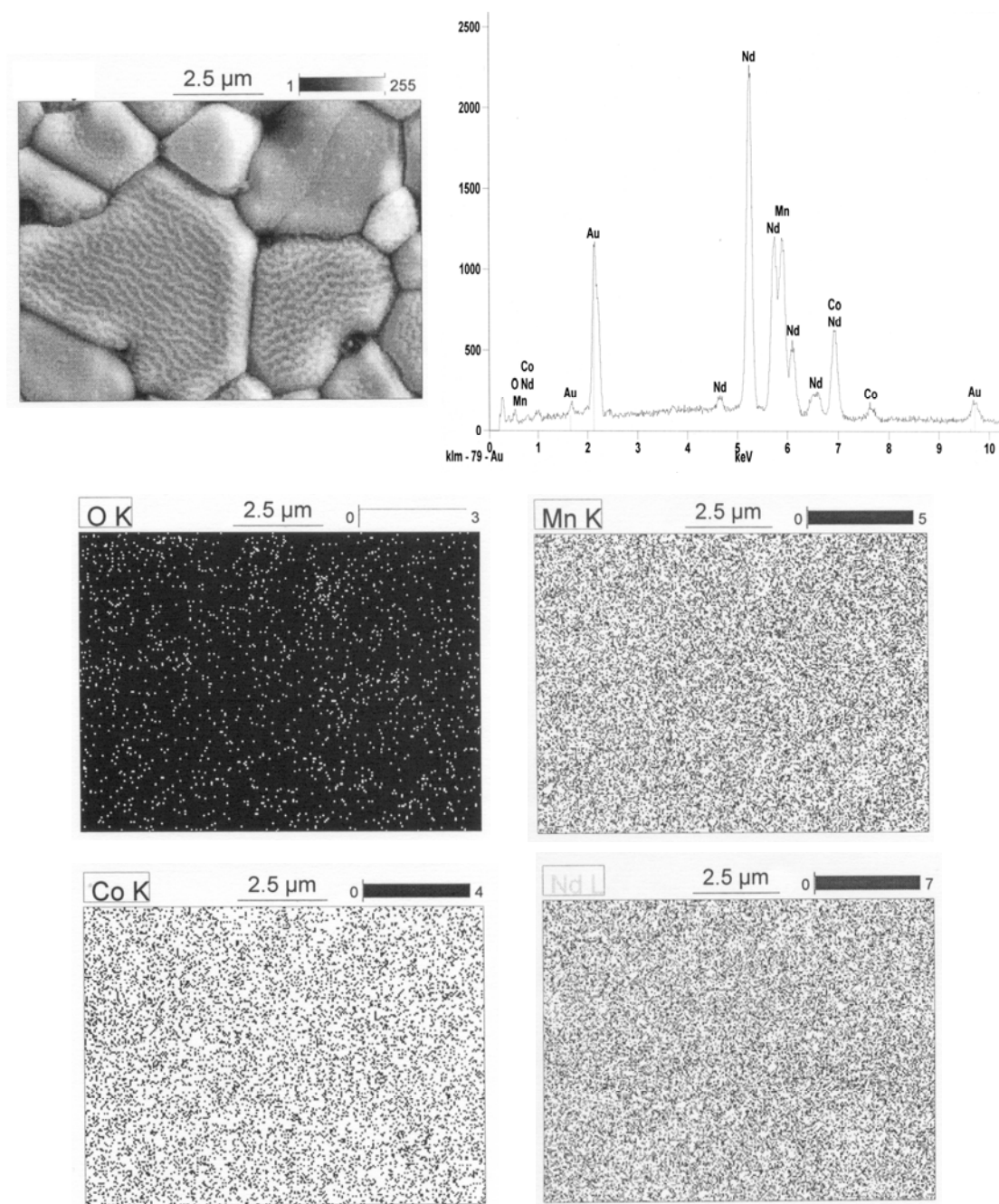
**Figura 6.15.** Distribuciones de tamaños de grano determinadas mediante la técnica de análisis de imágenes de las muestras (a)  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a 1450°C y (b)  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a 1350°C.



**Figura 6.16.** Micrografía obtenida por MEB de la superficie pulida de una muestra  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a 1350°C/0h.



**Figura 6.17.** Micrografía obtenida por MEB de la figura 6.16 en detalle, superficie pulida de una muestra  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a  $1350^\circ\text{C}/0\text{h}$ .

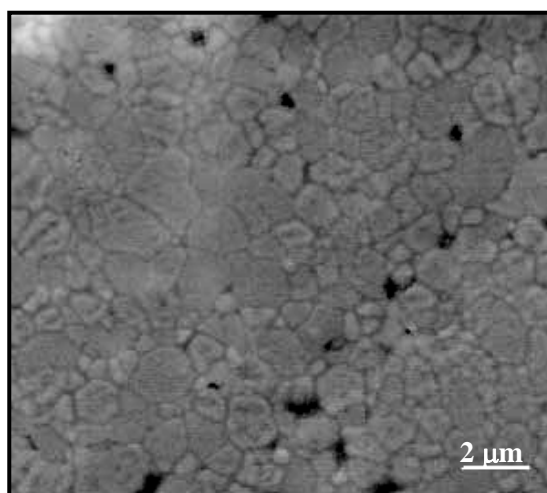
**Figura 6.18 y Tabla 6.6.** *Análisis composicional por mapping de la micrografía 6.16.*

Elemento	% en peso	% en átomos	% del compuesto	Compuesto
O	16.39	55.85	0	
Mn	10.01	9.93	12.92	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / MnO
Co	11.72	10.84	14.90	CoO
Nd	61.88	23.38	72.18	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Por otra parte, este efecto de formación de maclas no se presenta en las muestras de composición  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$ , (figura 6.19). Dichas muestras presentan un 98% de densidad relativa, así como una distribución de tamaños de grano bastante uniforme y pequeño, aproximadamente de  $1.5\ \mu\text{m}$ .

La ausencia de granos excesivamente redondeados y con pequeñas irregularidades en los bordes de grano, parece confirmar que no se forma ninguna fase líquida durante la sinterización y por lo tanto, la razón de la gran mejora en la densificación de estas muestras no puede ser debida a un mecanismo de sinterización asistido en fase líquida.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  inhiben el proceso de crecimiento de grano. Puesto que como ya se ha indicado anteriormente, dichas muestras, a pesar de estar tratadas a una temperatura de sinterización más elevada, poseen un tamaño promedio de grano considerablemente inferior comparado con el resto de los sistemas.



**Figura 6.19.** Micrografía obtenida por MEB de la superficie pulida de una muestra  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a  $1000^\circ\text{C}$  durante 2h.

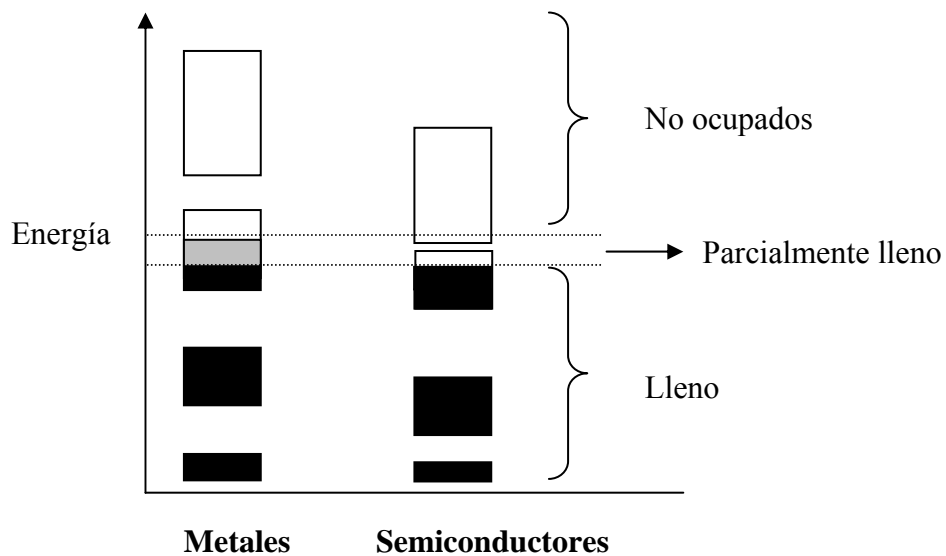
## **6.9. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA**

Finalmente, y puesto que las técnicas de caracterización eléctrica son sensibles tanto a las características intrínsecas como extrínsecas del compuesto [18, 19], se han determinado las propiedades eléctricas de cada uno de los materiales estudiados. En concreto, la conductividad eléctrica es una propiedad eléctrica básica que ha sido empleada comúnmente en el estudio de fenómenos de no estequiometría y de cinética de transporte [20] y como ya se ha comentado en numerosas ocasiones a lo largo de este trabajo, las medidas de la conductividad eléctrica son muy importantes para la caracterización de los sólidos iónicos [21, 22].

En este apartado se realiza una breve explicación del concepto fundamental de conductividad eléctrica en estos materiales y posteriormente se presentan los resultados obtenidos de caracterización eléctrica de los sistemas perovskitas  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . Para ello, las medidas han sido realizadas utilizando el método de dos puntas en corriente alterna. La temperatura del ensayo nunca fue superior a 400°C por un problema inherente a la técnica utilizada así como a la detección del equipo empleado. A temperaturas de ensayo superiores el mecanismo de conducción pasa a estar controlado por los electrodos, de forma que las medidas realizadas no serían reales. Además la muestra es muy conductora en ese rango de temperaturas y desaparecen los arcos de impedancia, debido a que el equipo no puede detectar las impedancias muy altas y con las más bajas se satura.

### 6.9.1. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES

Según la teoría de las bandas, las propiedades eléctricas de un material están determinadas por las propiedades de las bandas de electrones que están parcialmente llenas [23]. En los metales, una o más bandas están parcialmente llenas y sus resistividades características están dentro del rango de  $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . En los semiconductores, una o dos bandas están ligeramente llenas o ligeramente vacías y sus resistividades oscilan entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \text{ cm}$ . (Figura 6.20).



**Figura 6.20.** Esquema de la ocupación electrónica de las bandas de energía en metales y semiconductores.

La diferencia fundamental entre ambos materiales es su comportamiento eléctrico frente a la temperatura. Así, mientras en los materiales semiconductores la conductividad crece cuando aumenta la temperatura, en los metales sucede lo contrario.

Esto se debe a que los portadores de carga en los metales son electrones libres que existen en una concentración finita a cualquier temperatura. A causa de las

oscilaciones térmicas del cristal, al aumentar la temperatura, el portador de carga choca con los defectos de la red mientras se desplaza a través de él, y en consecuencia el movimiento del portador es desordenado y disminuye la conductividad.

Por el contrario, en los semiconductores se requiere suministrar energía para activar la formación de portadores de carga. Este fenómeno se da como resultado de que las bandas llenas y las bandas vacías están separadas por un intervalo prohibido de energía llamada *gap*. La excitación térmica eleva algunos electrones a través de la barrera de energía, por lo que en el semiconductor la conductividad crece con el aumento de la temperatura. La concentración de portadores de carga en la banda de conducción depende de la temperatura y la composición del material.

A su vez, los semiconductores se clasifican en dos subtipos, semiconductor *tipo n* y semiconductor *tipo p*. Como ya es sabido, el fenómeno de conducción se debe a varios tipos de portadores de carga y la conductividad total es igual a la suma de las conductividades parciales de cada portador. Los electrones o huecos, aun en pequeñas concentraciones, poseen una movilidad alta comparada con la movilidad iónica. Si los portadores de carga mayoritarios son electrones, se dice que la conducción es de *tipo n*, mientras que si los portadores mayoritarios son los huecos, entonces la conducción es *tipo p*.

#### **6.9.1.1. Semiconductores de valencia controlada**

Las propiedades eléctricas de los semiconductores pueden ser modificadas mediante la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas u otro tipo de defectos, puesto que estos generan otra gama de niveles de energía.

El método de valencia controlada consiste en introducir en la red una fracción de iones, con una carga tal que se establezca el balance de la carga de los iones con

valencia variable. La conducción electrónica en este tipo de compuestos está asociada con la presencia de iones del mismo elemento pero con diferente valencia, situados en puntos equivalentes de la red cristalina [24].

Esta condición se presenta frecuentemente en compuestos de óxidos que contengan átomos metálicos de la serie de elementos de transición.

#### **6.9.1.2. Polarones**

Los semiconductores de banda estrecha o valencias mixtas son semiconductores en los que la masa efectiva de los portadores de carga toma un valor lo suficientemente grande como para ser considerados como portadores localizados en la red. Estos portadores están fuertemente ligados a un centro entre los vecinos más cercanos, por lo que se necesita cierta energía de activación térmica para liberarlos [25, 26].

La movilidad de los portadores de carga en este tipo de semiconductores puede reducirse considerablemente mediante la formación de polarones [27]. Este fenómeno ocurre cuando el movimiento del portador es lo suficientemente lento como para que la relajación vibracional de la red, alrededor del portador, ocurra de forma tal que el portador quede atrapado por el potencial de deformación asociado. Un polarón consiste en la combinación de un portador de carga y de la distorsión de la red iónica inducida por el portador mismo, siendo esencialmente el efecto de la interacción electrón-fonón [28].

Generalmente se distinguen dos tipos de polares, pequeños y grandes. En el polarón grande o *gran polarón* la distorsión de la red, inducida alrededor del portador de carga, se extiende sobre distancias grandes, mientras que para el polarón pequeño o *pequeño polarón*, se limita a distancias pequeñas, dentro del orden de magnitud de las constantes de la red.



Así, la conductividad eléctrica de un semiconductor cuyo mecanismo de conducción sea tipo pequeño polarón puede representarse como:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} N_c (1 - c) e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (6.2)$$

donde  $N$  es la concentración de sitios por unidad de fórmula que están disponibles a los portadores de carga,  $c$  es la fracción de lugares disponibles, los cuales están ocupados por los portadores de carga,  $E_a$  es la energía de activación de los saltos y  $\sigma_0$  es una constante que depende esencialmente de la distancia y la frecuencia de los saltos realizados por el portador de carga, siendo prácticamente independiente de la temperatura [16].

## 6.9.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

De acuerdo a la relación lineal observada en las curvas de Arrhenius  $\ln \sigma T$  frente a  $1/T$ , se puede establecer que el mecanismo de conducción para estas composiciones es mediante el salto térmicamente activado de pequeño polarón, en forma similar a otras cerámicas semiconductoras basadas en manganitas de tierras raras y metales de transición [29]. Es decir, la conductividad de estos sistemas se ajusta a un modelo de conducción de valencia controlada en el que la conductividad se debe a la formación de pares  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ . Estos pares se generan al introducir los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ó  $\text{Cu}^{2+}$ , según el caso, sustituyendo a los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , en estos casos se induce la aparición de  $\text{Mn}^{4+}$  junto a  $\text{Mn}^{3+}$ . La compensación de carga se da mediante la transformación de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ , resultando una conductividad *tipo p* [30].

En el caso concreto del sistema  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , el catión  $\text{Ni}^{2+}$  no contribuiría al mecanismo de conducción de valencia controlada porque teóricamente no se tiene la presencia de  $\text{Ni}^{3+}$  en estas soluciones, por lo tanto, no se forman pares  $\text{Ni}^{2+}\text{-Ni}^{3+}$ .

Por otra parte y *a priori*, se debería esperar que al introducir un 50% de cationes  $\text{Ni}^{2+}$  una cantidad equivalente de cationes  $\text{Mn}^{3+}$  deberían pasar a ser  $\text{Mn}^{4+}$ , debido a la conservación de la carga. En esta caso, la fórmula teórica sería  $[\text{Nd}^{3+}\text{Ni}_{0.5}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_3]$ , en la que no se vería un mecanismo de conducción posible. Sin embargo, se ha encontrado que estos sistemas conducen eléctricamente, lo que podría explicarse mediante una deficiencia en la estequiometría del oxígeno. Esta deficiencia provocaría que no todos los cationes  $\text{Mn}^{3+}$  pasen al estado de valencia correspondiente a los cationes  $\text{Mn}^{4+}$ , por lo que existirían pares  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  en una pequeña cantidad lo suficientemente representativa como para contribuir a la conductividad.

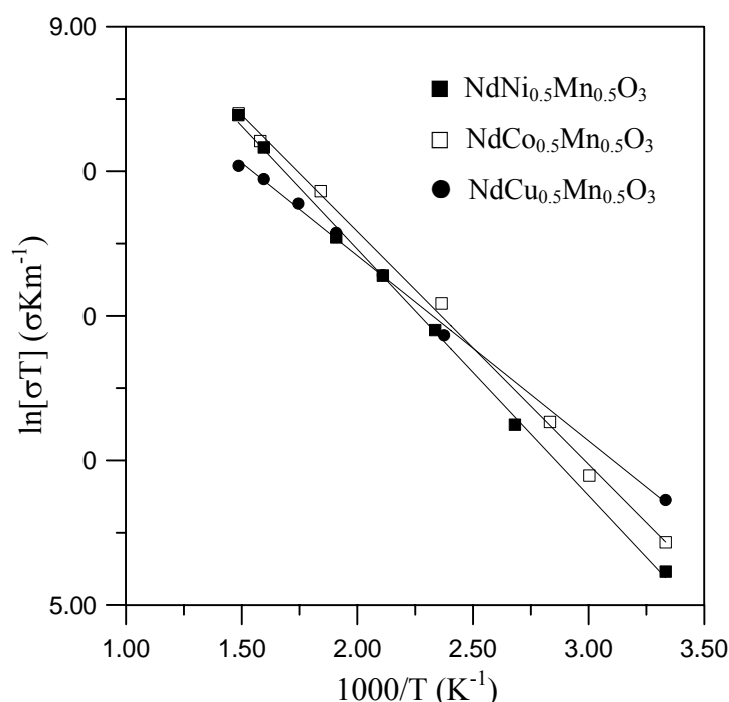
De igual modo al anterior ocurre en los sistemas dopados con cobre, donde la obtención de una considerable conducción eléctrica se puede explicar por las deficiencias en la estequiometría del oxígeno, fenómeno que induciría la aparición de  $\text{Mn}^{3+}$ .

En el caso de las manganitas dopadas con cobalto la explicación es algo más compleja. La sustitución del catión  $\text{Mn}^{3+}$  por un catión de menor valencia, como  $\text{Co}^{2+}$ , genera la aparición de  $\text{Mn}^{4+}$  en la cantidad correspondiente al  $\text{Mn}^{3+}$  sustituido. De acuerdo a este modelo, en esta región el  $\text{Co}^{2+}$  no contribuiría al mecanismo de conducción debido a la falta de otro estado de valencia del mismo catión en los lugares vecinos más próximos. Sin embargo, la conductividad en estos sistemas no es cero, sino que toma un valor relativamente alto. Estas diferencias pueden explicarse porque realmente la suposición teórica para los estados de valencia de los cationes es una

condición difícil de alcanzar. Algunas pequeñas cantidades de cobalto estarán en el estado de valencia +3, contribuyendo a mantener las cantidades equivalentes de  $\text{Mn}^{3+}$  en las soluciones sólidas, o bien, a que posiblemente nuevamente algún tipo de deficiencia estequiométrica de oxígeno.

En la figura 6.21 se muestran las curvas de Arrhenius  $\ln \sigma T$  frente a  $1/T$  de cada uno de los sistemas estudiados. El comportamiento en este rango de temperaturas es característicos de los materiales semiconductores y ha sido observado en otras manganitas [31-34].

Estos resultados están de acuerdo con el modelo de pares propuesto en el que el electrón adicional de la capa 3d del  $\text{Mn}^{3+}$  “salta”, mediante activación térmica y pasa a formar parte de la capa 3d del catión  $\text{Mn}^{4+}$ , estableciéndose el mecanismo de conducción entre los cationes de manganeso con diferente estado de oxidación [35].



**Figura 6.21.** Curvas de Arrhenius  $\ln \sigma T$  frente a  $1/T$ .

En la tabla 6.7 se presentan las energías de activación y la conductividad eléctrica a temperatura ambiente y a 400°C para cada una de las tres composiciones estudiadas. Como se puede observar, la energía de activación de las muestras que contienen cobalto y níquel son más altas que las correspondientes a las muestras dopadas con cobre.

Los valores de energía de activación de los tres compuestos explican que para los sistemas de Ni y de Co se obtengan unos valores de conductividad más bajos a temperatura ambiente y más altos a una temperatura de 400°C, respecto de las manganitas que contienen cobre.

**Tabla 6.7.** *Parámetros eléctricos de las muestras sinterizadas.*

Composición	Condiciones sinterización	$\sigma_{27^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{400^{\circ}\text{C}}$	Ea
	(°C)	(S/m)	(S/m)	(eV)
NdNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1450	8.43	88.42	0.11
NdCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1350	10.33	89.53	0.10
NdCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	1050	13.83	62.25	0.073

## 6.10. COSINTERIZACION PARES CÁTODO/ELECTROLITO

### 6.10.1. SELECCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS

A continuación, y puesto que el objetivo final de esta Tesis es la sinterización del conjunto (ánodo/electrolito/cátodo) a partir de su acoplamiento *en verde*, se van a caracterizar microestructuralmente cada una de las muestras sometidas a tratamiento térmico entorno a 1350±50°C. Teniendo en cuenta las características microestructurales

y eléctricas del ánodo y el electrolito, dicha temperatura es la que se seleccionó en el apartado 5.10 como la temperatura óptima para cosinterizar el conjunto ánodo/electrolito.

La figura 6.22 muestra una microestructura típica del material de composición  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  tratado térmicamente a  $1300^\circ\text{C}$  durante 2h.

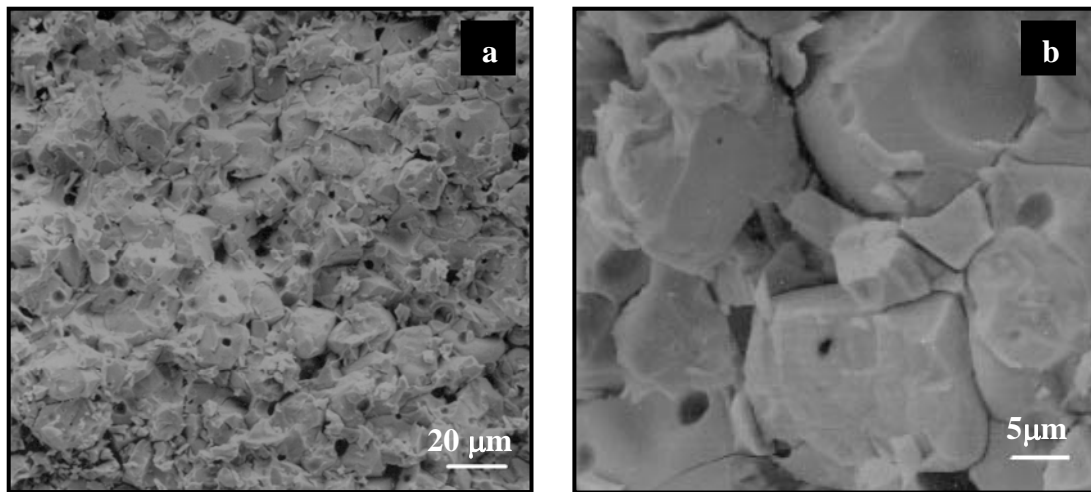
Como era de esperar, a partir del estudio de los análisis dilatométricos (figura 6.10 y 6.11), se trata de una microestructura con apenas porosidad, próxima al 99% de densidad relativa y con tamaño de grano exagerado, en ocasiones incluso superior a las  $15\ \mu\text{m}$ . Una microestructura del cátodo con estas características no permitiría, entre otros aspectos, una correcta transferencia ni difusión del  $\text{O}_2$  gas y en consecuencia, la celda SOFC tendría un rendimiento muy bajo.

Una posible solución sería disminuir la temperatura de sinterización, sin embargo y como ya se ha comentado en otros capítulos, si se busca la cosinterización del conjunto la selección final de dicha temperatura viene regida por el electrolito. Así, entre los electrolitos estudiados es inviable una temperatura de sinterización inferior a los  $1300^\circ\text{C}$ , puesto que ninguno de ellos en esas condiciones mantendría unas propiedades adecuadas para el correcto funcionamiento de la pila.

Por lo tanto, aunque los cátodos  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  presentan unas buenas propiedades eléctricas, el hecho de que su proceso de densificación esté tan acelerado hace que no sea un electrodo válido para conformar una pila en verde que finalmente será cosinterizada.

En cambio, serán unos cátodos excelentes para aquellas pilas SOFC en las que sus componentes, fabricados uno por uno de forma independiente, son acoplados sucesivamente, de forma que la temperatura de sinterización de cada sucesivo

componente que se adhiere a la celda es menor que la del precedente, para evitar así alteraciones en su microestructura.



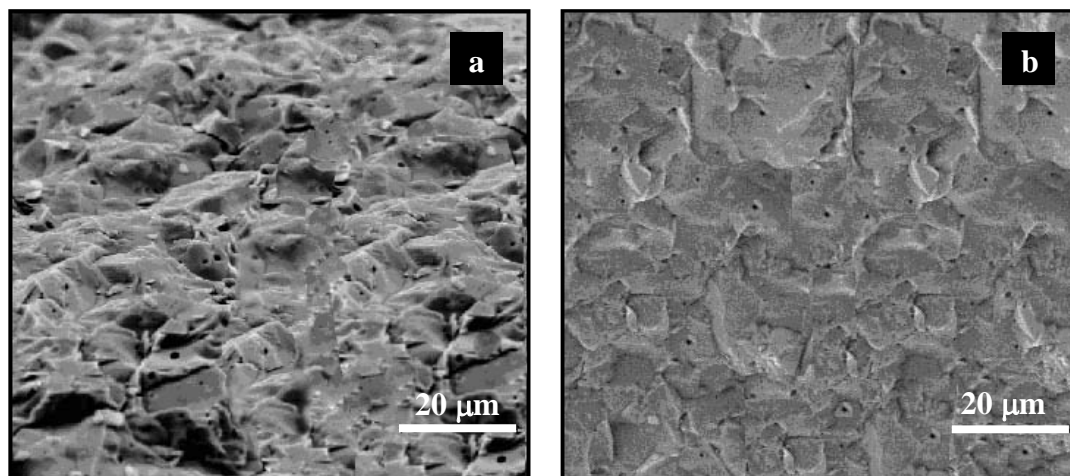
**Figura 6.22.** (a) Micrografía obtenida por MEB de la fractura fresca de una muestra  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizada a  $1300^\circ\text{C}$  durante 2h, (b) en detalle.

El siguiente material a estudiar será el sistema  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . De acuerdo a los análisis dilatométricos representados en las figuras 6.11 y 6.12, es de esperar que este material bajo el mismo tratamiento térmico que el anterior posea un nivel de porosidad ligeramente más elevado que aquel, puesto que como ya fue comentado en el apartado 6.7, aunque la presencia del cobalto mejora el proceso de densificación no lo acelera tan rápidamente como la presencia de cobre.

En la figura 6.23 se muestran microestructuras de fracturas frescas de muestras de dicha composición, sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$  durante 2h.

Aunque existe una diferencia de  $50^\circ\text{C}$  entre las dos micrografías, ambas presentan una microestructura muy semejante con un crecimiento de grano exagerado ( $11^{\pm 6} \mu\text{m}$ ). Una diferencia tan abismal entre los tamaños de grano del cátodo y de los electrolitos seleccionados, podría favorecer la formación de defectos en la interfase, tipo grietas o deslaminaciones, con la consiguiente destrucción de la celda o disminución del

rendimiento de la misma. Si a esto añadimos la escasa porosidad (97 y 98% de densidad relativa, respectivamente) que presentan estos cátodos a las temperaturas de cosinterización seleccionadas, las características que presentan estos materiales no son las más adecuadas para ser integrados como cátodos SOFC.

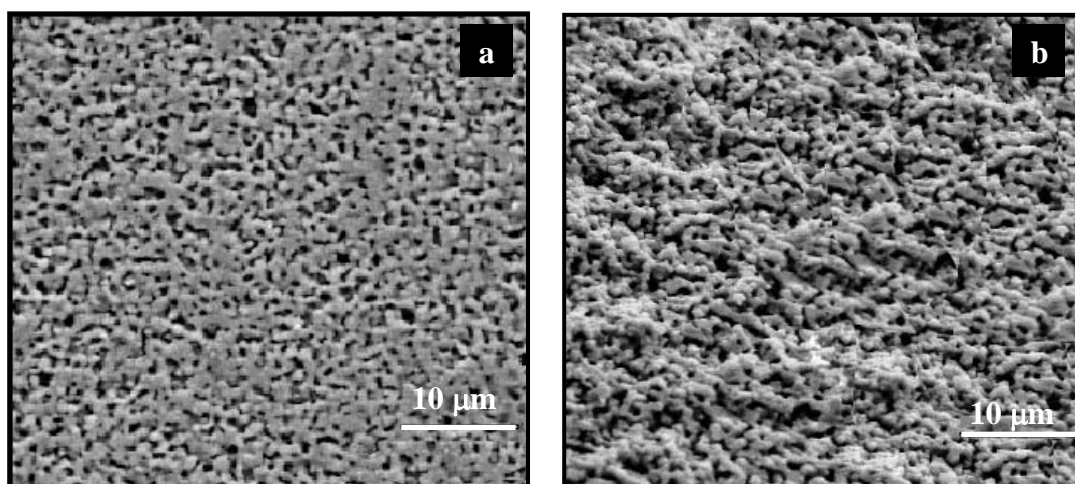


**Figura 6.23.** Micrografías obtenidas por MEB de fracturas frescas de muestras  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizadas a (a)  $1350^\circ\text{C}$  y (b)  $1400^\circ\text{C}$  durante 2h.

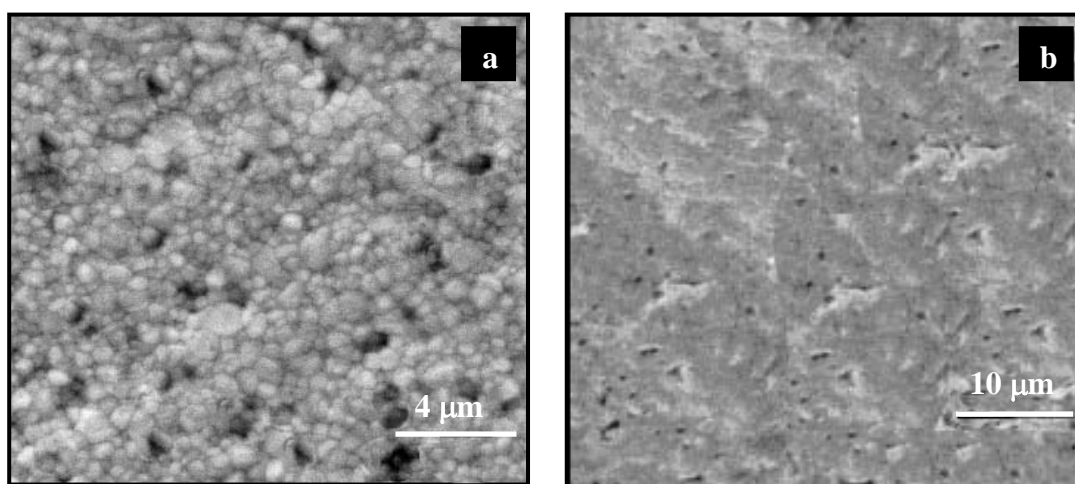
No obstante al igual que en el caso anterior, puesto que mantiene unas buenas propiedades eléctricas, este material sería un buen candidato para su utilización como cátodo en una pila conformada por el método convencional, es decir, en aquella donde los componentes son sinterizados sucesivamente.

Finalmente, en las micrografías 6.24 y 6.25 se representan microestructuras típicas de materiales  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizados a  $1350$  y  $1400^\circ\text{C}$  durante 2h, respectivamente. Así, se puede observar claramente que la microestructura sinterizada a una temperatura inferior presenta una elevada porosidad, siendo esta interconectada ( $\approx 80\%$  densidad relativa). Características óptimas en vistas a la funcionalidad del cátodo, donde el transporte del oxidante a través del mismo debe estar favorecido para

así conseguir un elevado rendimiento de la pila. Sin embargo, un aumento en la temperatura de sinterización de tan solo 50°C, provoca la eliminación de parte de su porosidad alcanzando el material valores de densidad relativa entorno al 90%.



**Figura 6.24.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizadas a 1350°C durante 2h, (a) superficie pulida y (b) fractura fresca.



**Figura 6.25.** Micrografías obtenidas por MEB de muestras  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizadas a 1400°C durante 2h, (a) superficie pulida y (b) fractura fresca.

Por otra parte y a diferencia del resto de los materiales catódicos estudiados en esta Tesis, ambas microestructuras presentan una distribución muy homogénea de



granos muy pequeños, tamaños similares a los granos de los electrolitos a la misma temperatura de cosinterización. Este hecho repercutirá favorablemente en las propiedades mecánicas del material ya que como se sabe, una distribución de granos heterogénea y con un crecimiento de grano exagerado se traduce en una microestructura frágil y con unas malas propiedades desde el punto de vista mecánico.

Resumiendo, partiendo de la temperatura de cosinterización ya fijada en un capítulo previo y aprovechando las características tan diferentes en cuanto a densificación que aportan los diferentes cationes a la manganita pura, se ha seleccionado aquel material que resulta con unas características óptimas de cara a la fabricación de los pares electrodo/electrolito.

De esta forma, aunque los tres materiales poseen unas buenas propiedades eléctricas para aplicarse como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido, en nuestro caso se ha seleccionado únicamente la manganita dopada con níquel como único material óptimo para su cosinterización con el resto de los componentes de la pila. No obstante y a modo de comparación, se presentan los resultados obtenidos para el caso de la manganita dopada con cobalto.

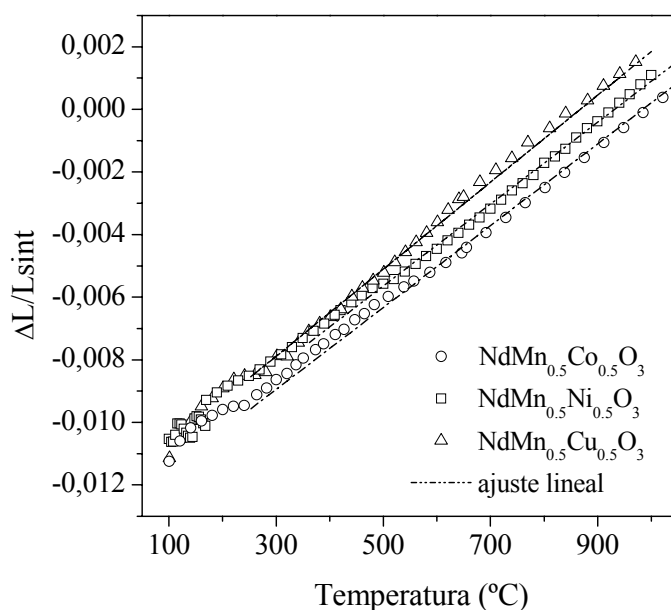
### **6.10.2. COMPATIBILIDAD TERMOMECAÁNICA**

Los coeficientes de expansión térmica han sido determinados de forma similar a como se hizo para el caso de los electrolitos o de los ánodo, mediante la ecuación 5.3.

De este modo, si se representan los valores de  $\Delta L / L_{\sin t}$  frente a la temperatura, de la pendiente se obtiene el valor del coeficiente de expansión térmica en cada caso. En la figura 6.26 se representan dichos valores para el material catódico seleccionado, la manganita dopada con níquel. Además y para comparar, se representan las gráficas de

los otros dos posibles cátodos aunque son unos materiales que no se han seleccionado para la consecución de nuestro objetivo final.

Se observa que las pendientes, es decir, los coeficientes de expansión térmica, de los materiales catódicos aumentan según la secuencia de los cationes  $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$ .



**Figura 6.26.** Contracción lineal en función de la temperatura para los materiales  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$ .

En la tabla 6.8 se recogen todos estos resultados obtenidos y además se comparan con los valores obtenidos para los electrolitos y los reportados en la literatura para otros materiales cerámicos utilizados comúnmente como cátodos SOFC. No obstante, no ha sido posible su comparación con sistemas manganitas similares por no existir datos reportados en la literatura.

Se comprueba que efectivamente, los coeficientes de expansión entre los electrolitos utilizados y las manganitas estudiadas no presentan grandes diferencias. De todas ellas, el sistema  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (que por otra parte ha sido el material

seleccionado para la formación de los pares cátodo/electrolito) es el que presenta un valor CET más semejante al de los electrolitos basados en ceria. De hecho, esa mínima diferencia que existe entre los valores CET es muy inferior a la que existiría si se utilizara otro tipo de material cerámico como cátodo, como por ejemplo alguna cobaltita o ferrita, que aunque sus propiedades como cátodos son excelentes no sirven para su uso junto a electrolitos basados en ceria puesto que un gran desajuste entre sus coeficientes de expansión térmica podría causar grietas e incluso la rotura de la celda.

**Tabla 6.8.** Valores de coeficientes de expansión lineal para cada uno de los materiales cerámicos determinados a partir de la gráfica 6.26 y datos de referencia.

Muestras	$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Datos de referencia	$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$
NdCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	12.01 <sup>±0.021</sup>	[36]Nd <sub>0.95</sub> MnO <sub>3</sub>	7.65
NdNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	13.07 <sup>±0.018</sup>	[36]La <sub>0.95</sub> MnO <sub>3</sub>	8.75
NdCu <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	13.89 <sup>±0.012</sup>	[37]La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> CrO <sub>3-δ</sub>	11.12
CGOH6	12.64 <sup>±0.018</sup>	[38]La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	13.59
GDC-1%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.60 <sup>±0.015</sup>	[38]Sm <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	14.50 <sup>±0.5</sup>

### 6.10.3. PREPARACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PARES CÁTODO/ELECTROLITO

El electrodo ha sido fijado sobre el electrolito en primer lugar mediante prensado uniaxial de los polvos correspondientes y posteriormente isostáticamente.

Los pares han sido cosinterizados entre 1350 y 1400°C durante 2h con el objeto de disponer de electrolitos densos y con una alta conductividad iónica, además de una interfase cátodo/electrolito perfectamente definida. En la tabla 6.9 se comparan las

características del material  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  con las del  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y además se exponen nuevamente las de los materiales cerámicos seleccionados como electrolitos.

**Tabla 6.9.** Características de los principales cerámicos seleccionados para formar los pares cátodo/electrolito.

Muestras	Condiciones de sinterización	Densidad relativa (%)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_T$ (600°C) (S/m)	$\sigma_T$ (700°C) (S/m)
$\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	1400°C-2h	98	$12^{\pm 6}$	$\approx 118^*$	$\approx 127^*$
	1350°C-2h	97	$10^{\pm 5}$		
$\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	1400°C-2h	90	$0.81^{\pm 0.15}$	$\approx 120^*$	$\approx 132^*$
	1350°C-2h	80	$0.7^{\pm 0.13}$		
CGOH6	1400°C-2h	95.2	$0.78^{\pm 0.12}$	0.71	3.22
GDC-1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	1350°C-2h	97.1	$0.82^{\pm 0.09}$	2.15	3.80

\* Valores obtenidos por extrapolación de la curva Arrhenius  $\ln \sigma T$  vs  $1000/T$  representada en la figura 6.21.

Puesto que el material de composición  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  sinterizado durante 2h entre 1350-1400°C, presenta unas características microestructurales parecidas a las muestras tratadas a 1450°C sin tiempo de parada (sobre las que se determinaron las propiedades eléctricas), es de suponer que las propiedades eléctricas entre ambas no difieren en gran medida. Así en estas muestras, los valores de conductividad eléctrica total a 600 y 700°C se han estimado a partir de la extrapolación de las curvas Arrhenius representadas en la figura 6.21. De igual modo se han estimado los valores correspondientes para el caso de la manganita dopada con cobalto.

#### **6.10.4. COMPATIBILIDAD TERMOQUÍMICA**

El problema principal de la utilización de los materiales perovskita en general es su reactividad y la formación de fases en la interfase electrodo-electrolito. Este fenómeno afecta desfavorablemente a la conductividad de esa región [39]. Esta formación puede ocurrir a la temperatura de trabajo de la celda o cuando los dispositivos son tratados térmicamente durante su fabricación.

Así, se sabe que en las manganitas de lantano cuando se utilizan con electrolitos basados en YSZ, los fenómenos de reactividad de los materiales cerámicos consisten principalmente en la disolución de los óxidos en la zircona estabilizada y la reacción para formar circonatos [40]. Este es uno de los fenómenos más comunes cuando se utilizan óxidos dobles con estructura perovskita.

Por otra parte, algunos de los materiales cerámicos presentan inicialmente una buena compatibilidad, pero luego sufren una rápida degradación a causa de la reacción de la perovskita y el electrodo.

Por ello, se han estudiado mediante difracción de rayos-X sobre mezclas al 50% en peso de cada uno de los componentes, las posibles reacciones en estado sólido que pueden tener lugar entre los materiales catódicos  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y los electrolitos  $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  y  $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Las mezclas homogeneizadas en un mortero de ágata con acetona y prensadas, se han sinterizado en aire entre 1350 y 1450°C durante 4h. Posteriormente, y con el fin de reproducir la temperatura más común de funcionamiento de una celda HT-SOFC, se han sometido a un envejecimiento térmico en aire a 1000°C durante 100h las mismas mezclas que se habían tratado previamente. De tal forma, que si en estas condiciones los pares son estables, con más razón lo serán a la temperatura normal de trabajo (700°C).

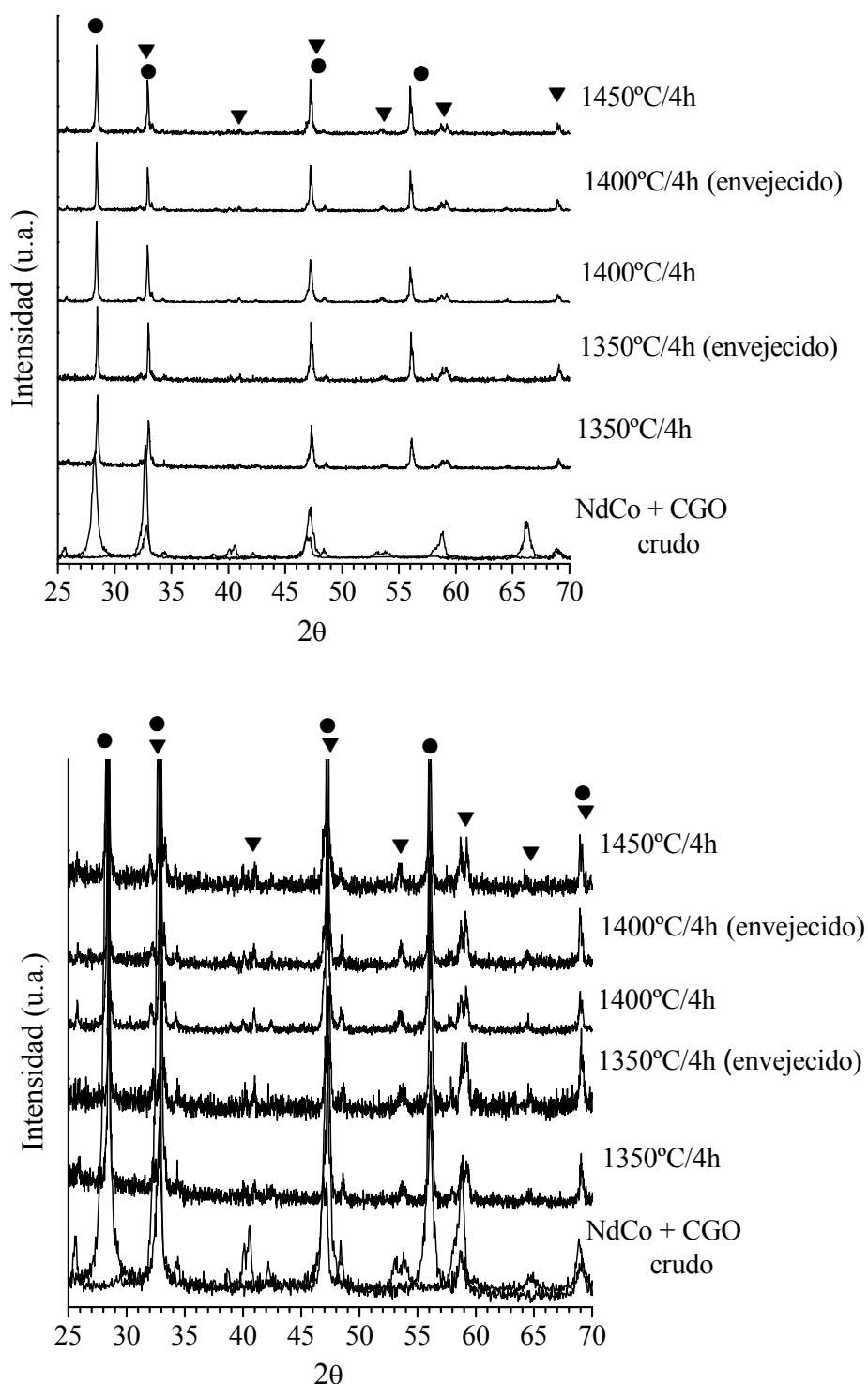
En las figuras 6.27 - 6.30 se representan los diagramas de difracción de rayos-X de todas las composiciones posibles, NdCo+CGO, NdCo+GDC1Bi, NdNi+CGO y NdNi+GDC1Bi, respectivamente, en función de la temperatura y el tiempo de sinterización. Además, en cada difractograma se representa el correspondiente al estado inicial previo al tratamiento térmico de cada una de las mezclas.

En todos los casos, las fases iniciales  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  y GDC+1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , no han sufrido ninguna transformación apreciable, incluso bajo condiciones tan severas como el tratamiento a  $1450^\circ\text{C}$  durante 100h. No se observan trazas de fases diferentes a las fases iniciales presentes en la mezcla. Ni siquiera se observan leves desplazamientos de los picos, asociables a cambios en los parámetros de red y que nos indicarían la existencia de una posible interdifusión o migración de alguna especie desde o hacia el electrolito.

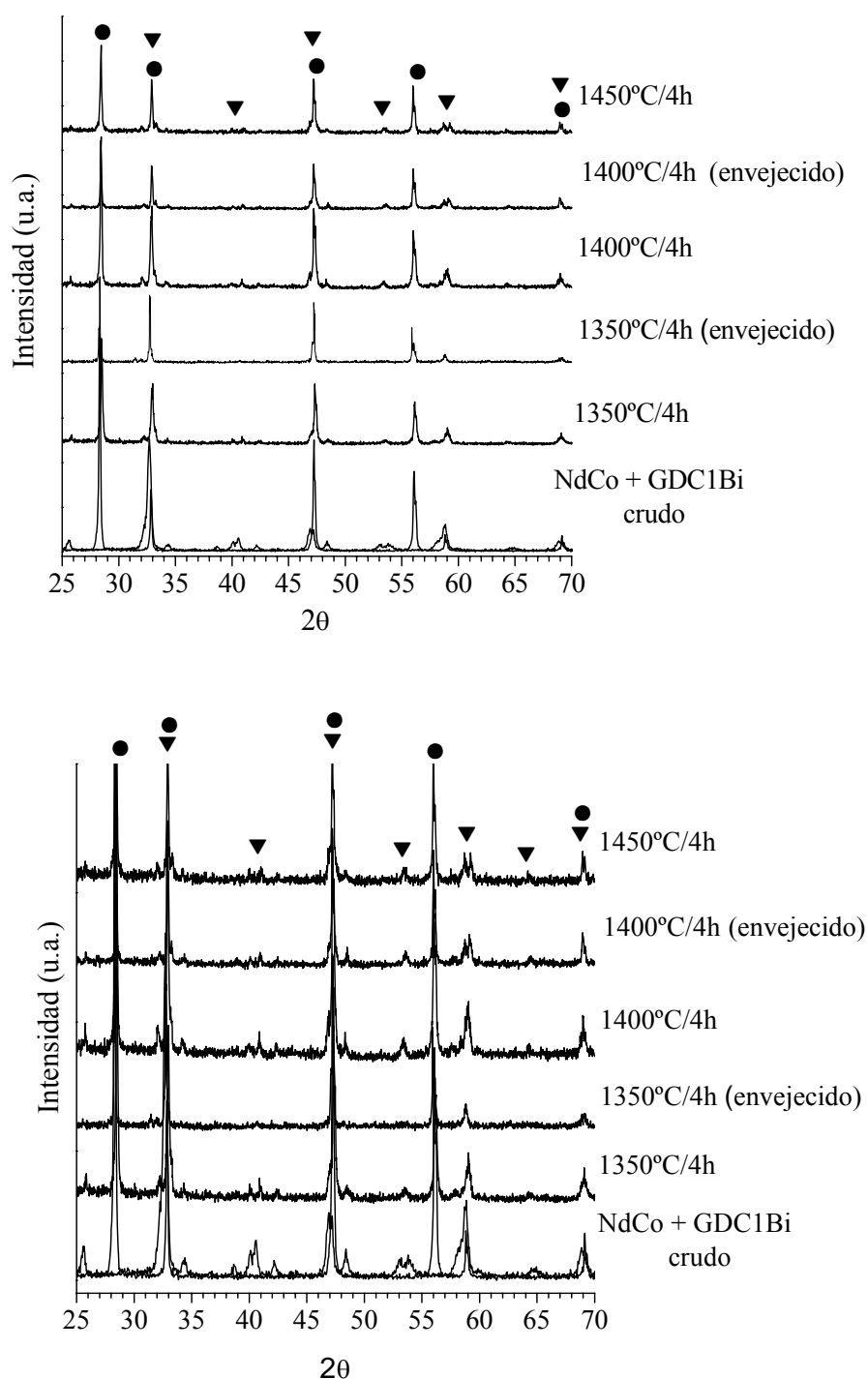
Estos sistemas  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , parecen ser perfectamente compatibles con los electrolitos cerámicos basados en ceria dopada con gadolinia, en todo el rango de temperaturas y tiempos de funcionamiento de la SOFC. Así, ni los cationes  $\text{Nd}^{3+}$  ni  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  se disuelven en la red CGO o GDC1Bi para formar nuevas fases secundarias, es decir, ambas fases permanecen sin degradación apreciable para todas las temperaturas y tiempos estudiados.

#### 6.10.5. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE

Para comprobar la adherencia entre las capas del cátodo y el electrolito, así como la correcta formación de la interfase y confirmar la ausencia de interdifusión de ciertas especies a lo largo de la región interfacial, los pares cosinterizados han sido caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido.

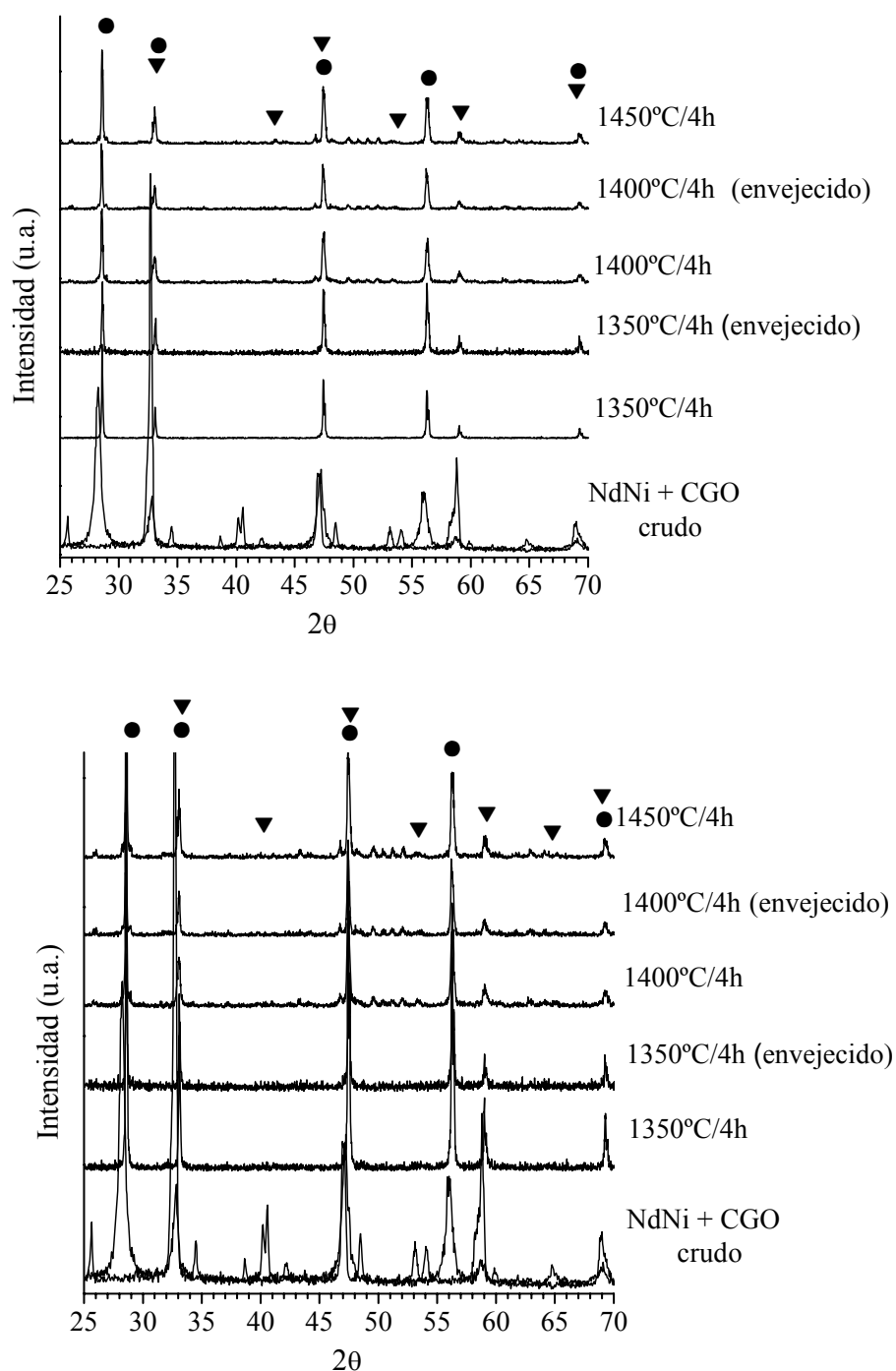


**Figura 6.27.** (a) Análisis por difracción de rayos-X y (b) detalle del mismo, de mezclas de polvos NdCo+CGO, en crudo y tratados térmicamente entre 1350 y 1450°C así como envejecidos en aire a 1000°C/100h. (▼) Fase perovskita  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y (●) fase fluorita CGO.

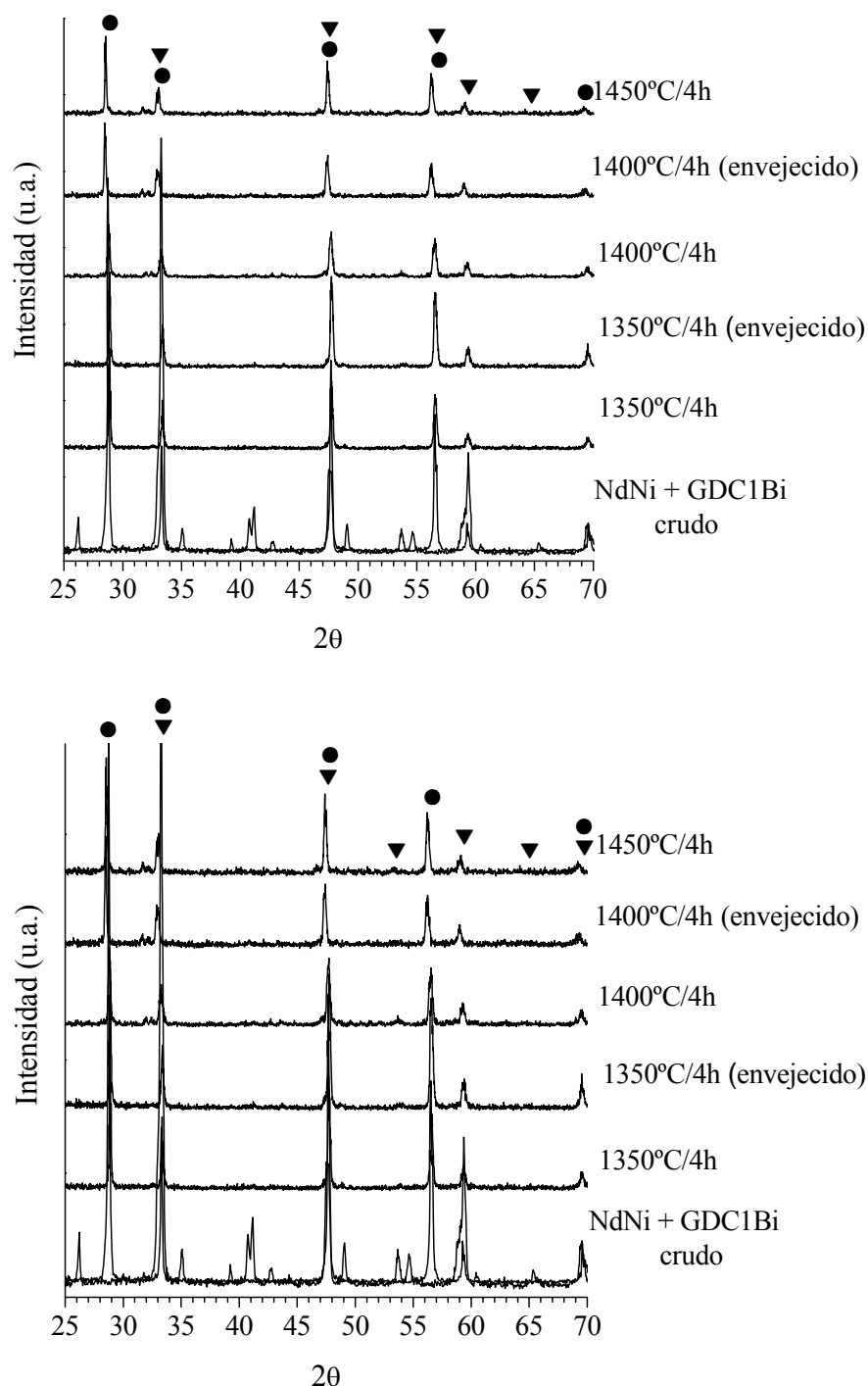


**Figura 6.28.** (a) Análisis por difracción de rayos-X y (b) detalle del mismo, de mezclas de polvos NdCo+GDC1, en crudo y tratados térmicamente entre 1350 y 1450°C así como envejecidos en aire a 1000°C/100h. (▼) Fase perovskita  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y (●) fase fluorita GDC.





**Figura 6.29.** (a) Análisis por difracción de rayos-X y (b) detalle del mismo, de mezclas de polvos NdNi+CGO, en crudo y tratados térmicamente entre 1350 y 1450°C así como envejecidos en aire a 1000°C/100h. (▼) Fase perovskita  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y (●) fase fluorita CGO.



**Figura 6.30.** (a) Análisis por difracción de rayos-X y (b) detalle del mismo, de mezclas de polvos NdNi+GDC1Bi, en crudo y tratados térmicamente entre 1350 y 1450°C así como envejecidos en aire a 1000°C/100h. . (▼) Fase perovskita  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y (●) fase fluorita GDC.

#### **6.10.5.1. Caracterización microestructural**

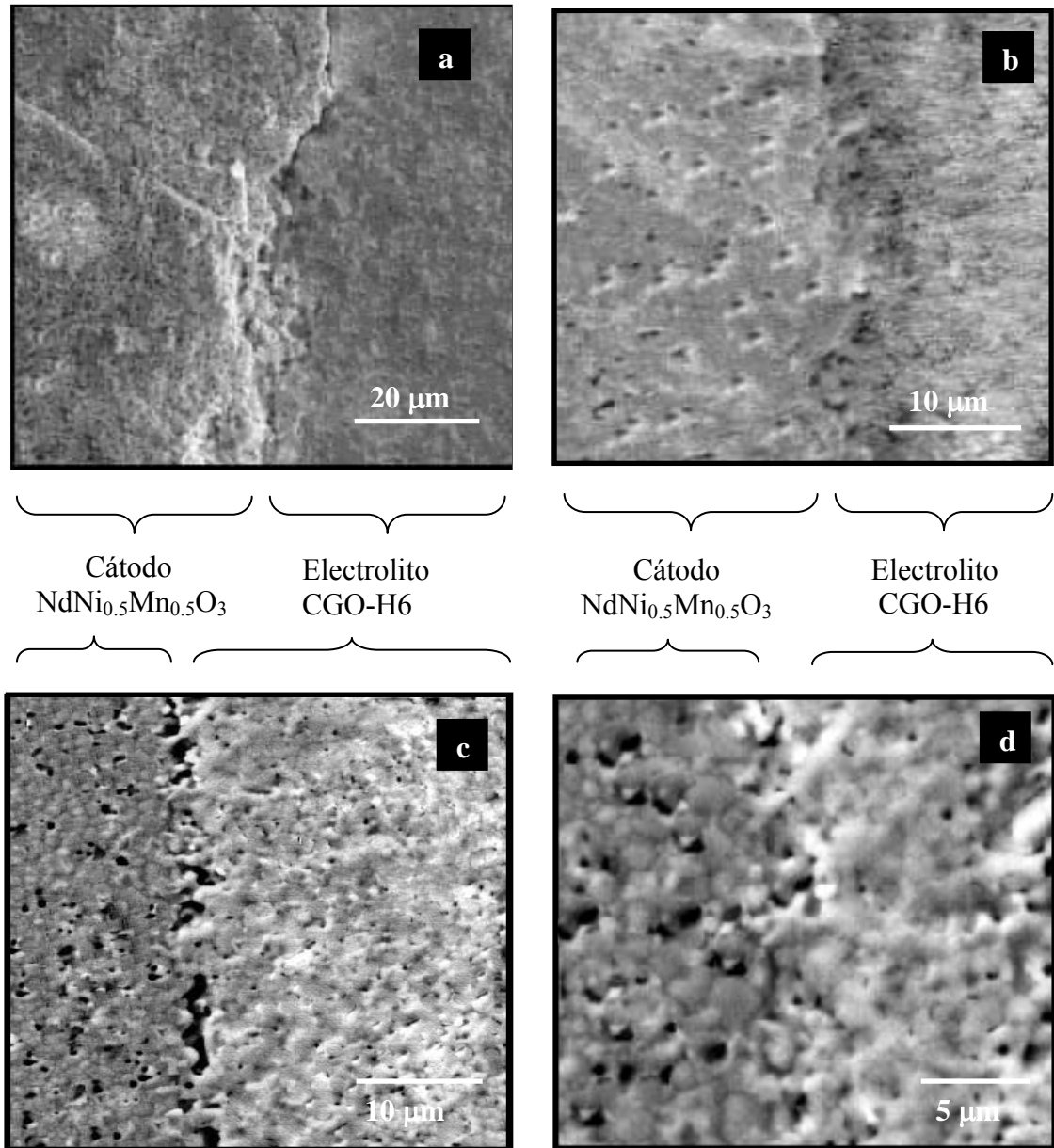
En la figura 6.31 se representan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para el caso de un sandwich (NdNi+CGO) cosinterizado a 1400°C/2h y que consta de un cátodo basado en  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y un electrolito  $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  obtenido vía hidróxidos por calcinación a 600°C.

El caso del sandwich (NdNi+GDC1Bi) cosinterizado a 1350°C/2h y constituido por un electrolito  $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  al que se le ha añadido una cantidad de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  del 1.0% en peso, se representa en la figura 6.32.

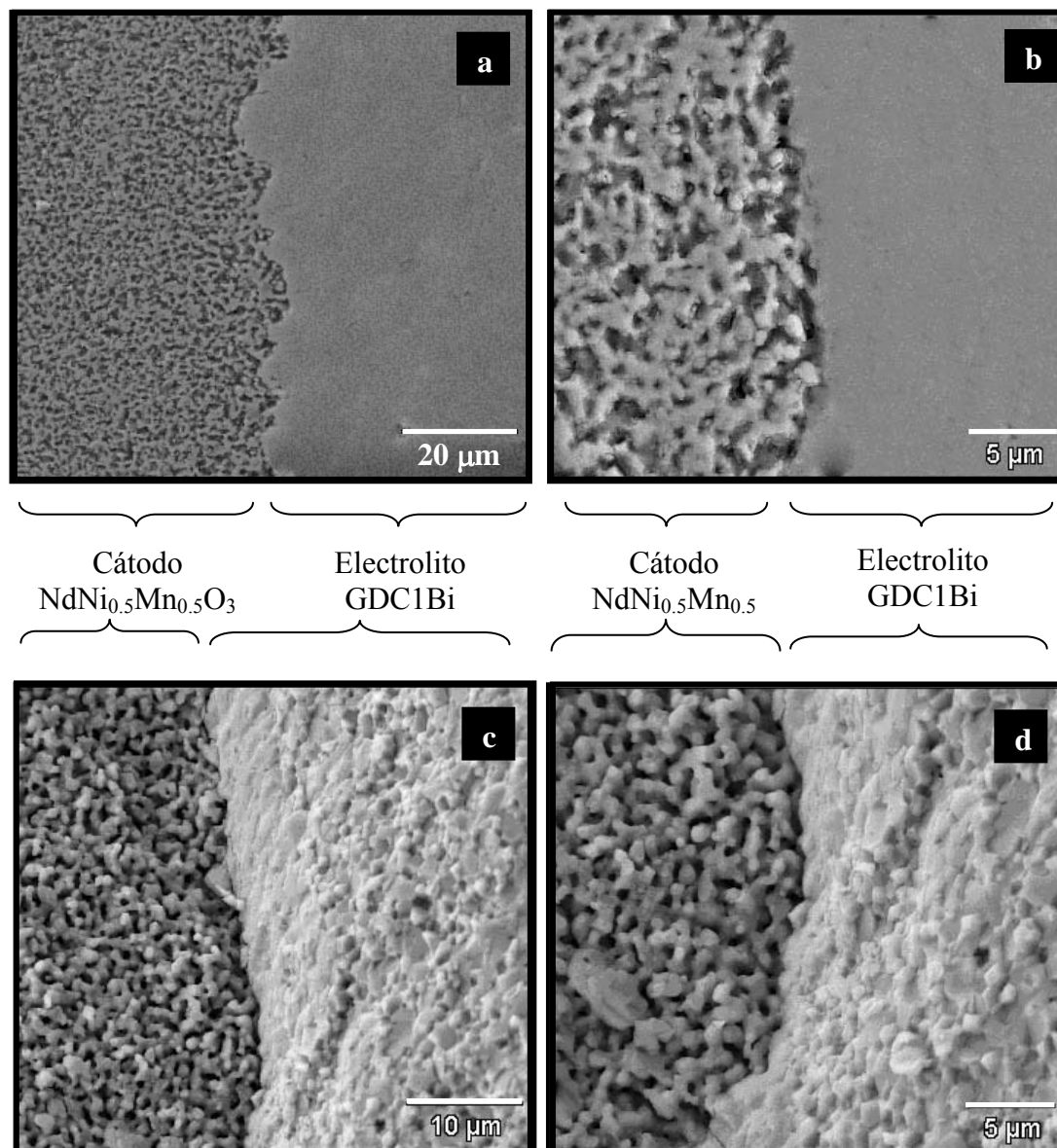
En ambos pares, NdNi+CGO y NdNi+GDC1Bi, se observan unas micrografías donde las interfases entre ambos componentes están perfectamente definidas, confirmándose al mismo tiempo nuestras predicciones realizadas a partir de los diagramas de difracción de rayos-X (figura 6.29 y 6.30) acerca de la ausencia de nuevas fases presentes producidas por una posible reacción entre el cátodo y el electrolito.

La buena adherencia entre los materiales que constituyen el par y la no presencia de grietas o deslaminaciones a lo largo de la interfase que delimita ambos materiales, es el resultado de un correcto ajuste durante la cosinterización del conjunto en verde de los correspondientes coeficientes de expansión térmica de los respectivos materiales.

En cuanto a las características de cada uno de los materiales que constituyen el par, los materiales cerámicos que actúan como electrolitos presentan unas microestructuras adecuadas en ambas temperaturas de sinterización, además de ser similares a las comentadas en el capítulo 5, lo que da una idea de la alta reproducibilidad en la preparación y obtención de dichos pares.



**Figura 6.31.** Micrografías obtenidas por MEB de pares cosinterizados a  $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ , constituidos por un electrolito CGO obtenido a partir de hidróxidos y calcinado a  $600^\circ\text{C}$  y un cátodo  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ , (a y b) fracturas y (c y d) superficies pulidas.



**Figura 6.32.** Micrografías obtenidas por MEB de pares cosinterizados a 1350°C/2h, constituidos por un electrolito GDC+1.0% en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un cátodo NdNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, (a y b) superficies pulidas y (c y d) fracturas.

Por último, mientras el cátodo del par tratado térmicamente a la menor temperatura de cosinterización presenta unas excelentes propiedades en cuanto a una elevada porosidad interconectada (figura 6.32), el material catódico que constituye el par cosinterizado a 1400°C pierde bastante de esta porosidad. Tal y como se indicó previamente en el apartado 6.10.1, cuando se realizó el estudio individual de las características de cada uno de los materiales sinterizados en un rango de temperaturas similares a la temperatura de cosinterización fijada en nuestro trabajo.

Comparativamente, en la figura 6.33 y 6.34 se muestran micrografías de superficies pulidas y fracturas correspondientes a las interfases de pares cosinterizados a 1350 y 1400°C durante 2h, cuyos materiales catódicos están constituidos de manganitas dopadas con cobalto,  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

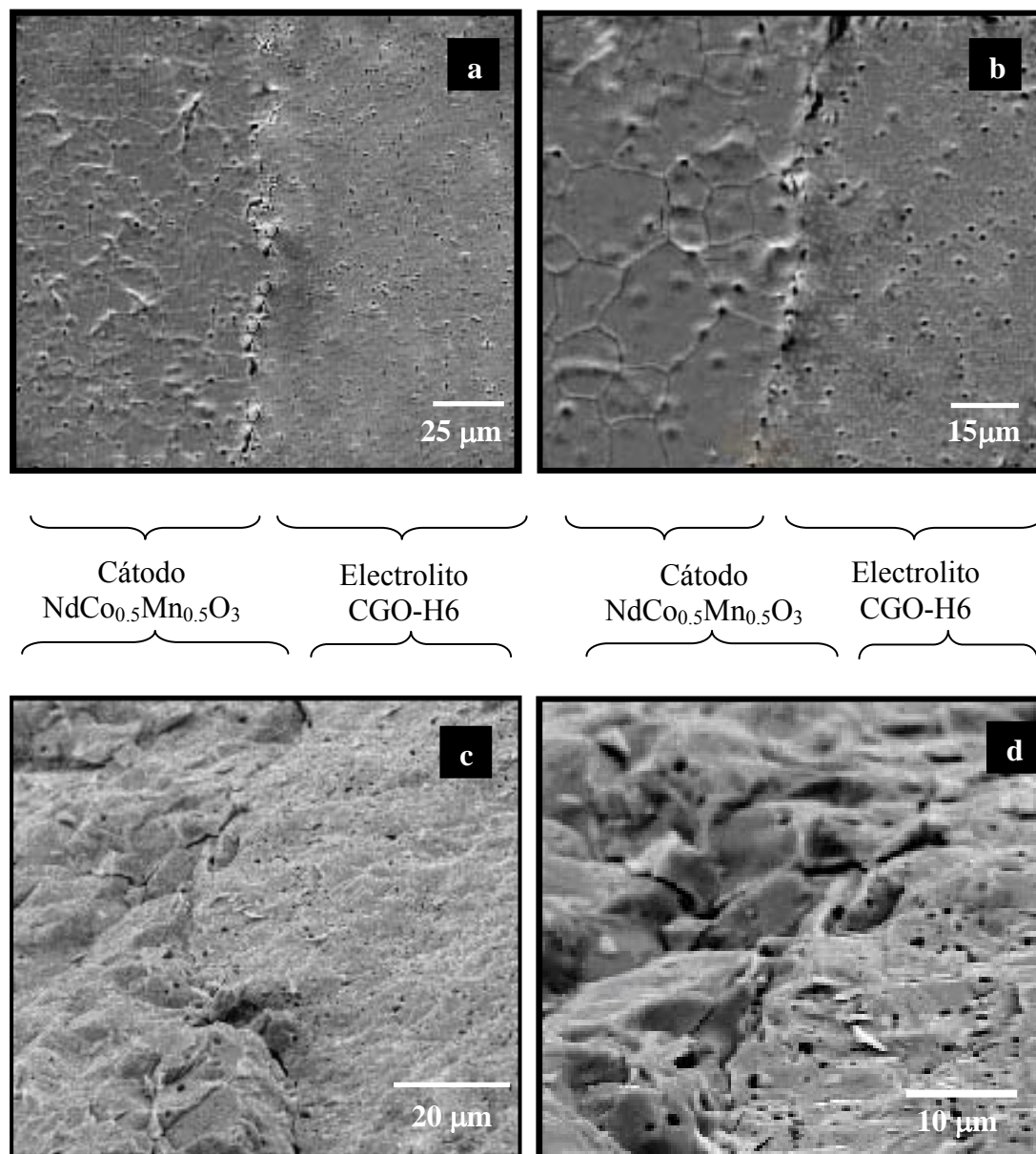
Efectivamente, tal y como comentábamos en el apartado 6.10.1, la microestructura del cátodo en ambos pares es muy similar, lo que indica que en este rango de temperaturas la temperatura no afecta significativamente al sistema  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

A pesar de que existe una diferencia abismal entre los tamaños de grano del electrolito y del cátodo, existe una buena unión entre las capas y no se observa la presencia de grietas o deslaminaciones entre las mismas, lo que confirma un buen ajuste entre los coeficientes de expansión térmica.

Sin embargo, estos pares no son adecuados para su utilización en la fabricación de una pila SOFC. En primer lugar, el hecho de que la microestructura del cátodo sea tan heterogénea con un crecimiento de grano tan exagerado puede repercutir negativamente en sus propiedades mecánicas, constituyendo así una pila frágil y débil.

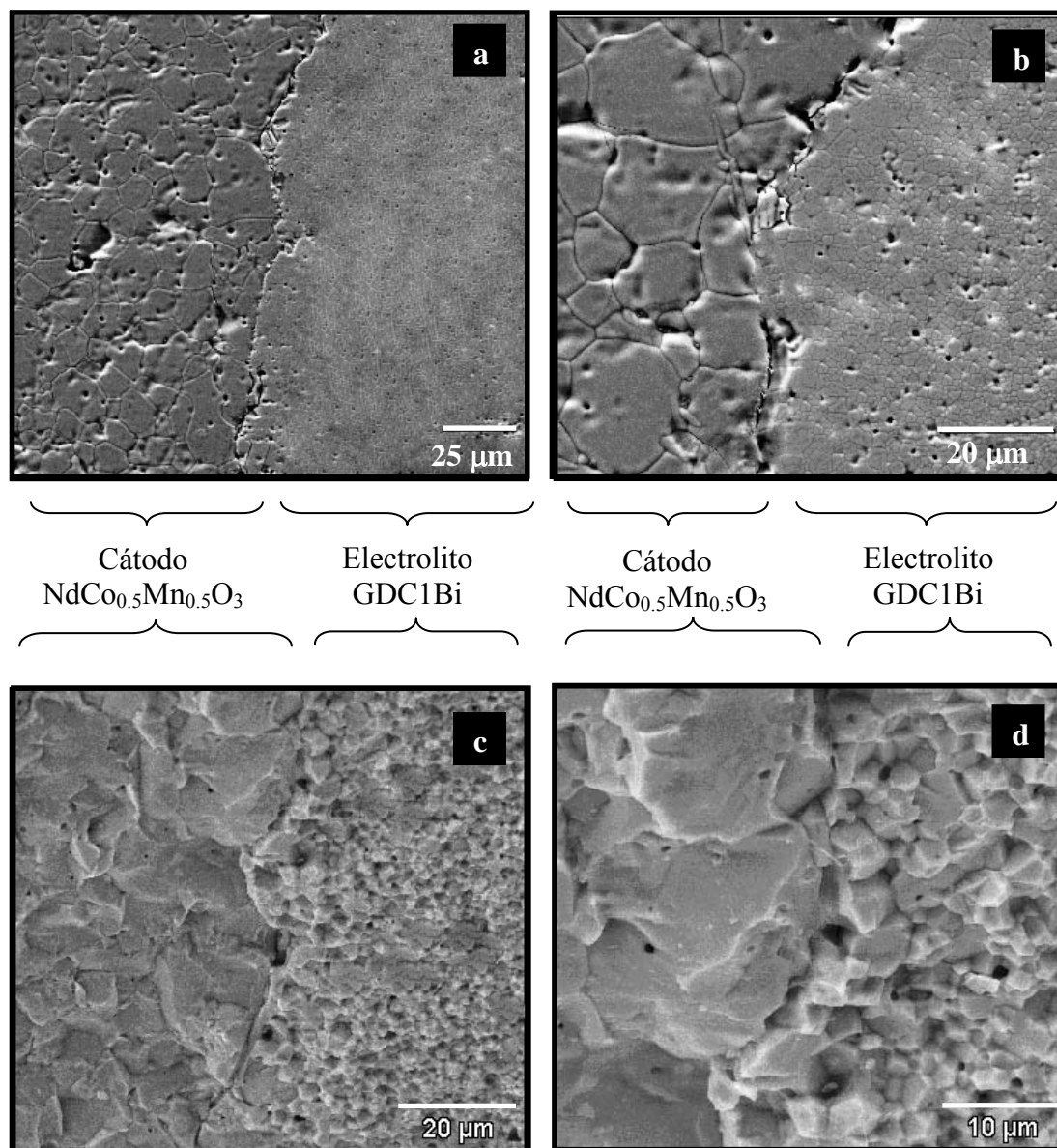
La segunda razón sería la tremenda densificación que presentan dichas microestructuras (97 y 98% de densidad relativa, respectivamente) a las temperaturas de

cosinterización seleccionadas, lo cual impediría el correcto transporte y eliminación de los gases involucrados. Por lo tanto, las características que presentan estos materiales a las temperaturas de cosinterización seleccionadas no son las más adecuadas para ser integrados como cátodos SOFC.



**Figura 6.33.** Micrografías obtenidas por MEB de pares cosinterizados a 1400°C/2h, constituidos por un electrolito CGO obtenido a partir de hidróxidos y calcinado a 600°C y un cátodo NdCo<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, (a y b) superficies pulidas y (c y d) fracturas.





**Figura 6.34.** Micrografías obtenidas por MEB de pares cosinterizados a 1350°C/2h, constituidos por un electrolito GDC+1.0% en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un cátodo NdCo<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>, (a y b) superficies pulidas y (c y d) fracturas.

#### 6.10.5.2. Interdifusión de especies a través de la región interfacial

Finalmente, con el fin de confirmar que no existe ningún tipo de migración de cationes entre las distintas especies a través de la región interfacial, se han realizado análisis de energías dispersivas de rayos-X (EDAX) en zonas puntuales de los pares



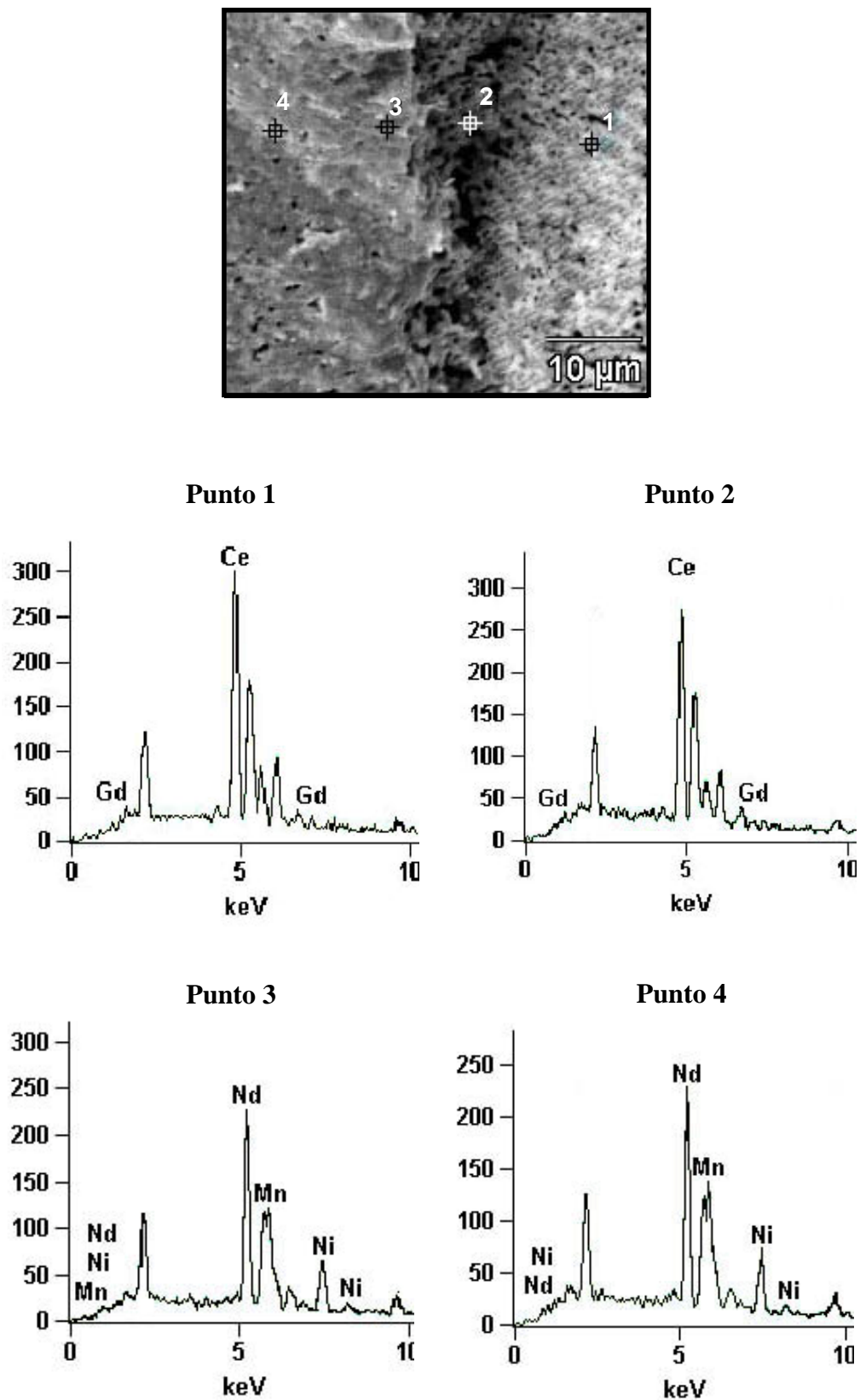
estudiados y cosinterizados elegidas, tanto en las regiones más cercanas a la interfase como en las más lejanas. En la figura 6.35 y 6.36 se muestran los análisis EDAX realizados sobre estos puntos tanto para el sandwich NdNi+CGO-H6 como para el NdNi+GDC1Bi, cosinterizados a 1400 y 1350°C durante 2h, respectivamente.

En ambos casos se observa que en la región interfacial correspondiente al electrolito no se detecta ningún pico característico correspondiente al neodimio o níquel. Del mismo modo, en la región localizada en el cátodo pero cercana a la región interfacial únicamente se obtienen los picos característicos de Nd, Ni y Mn.

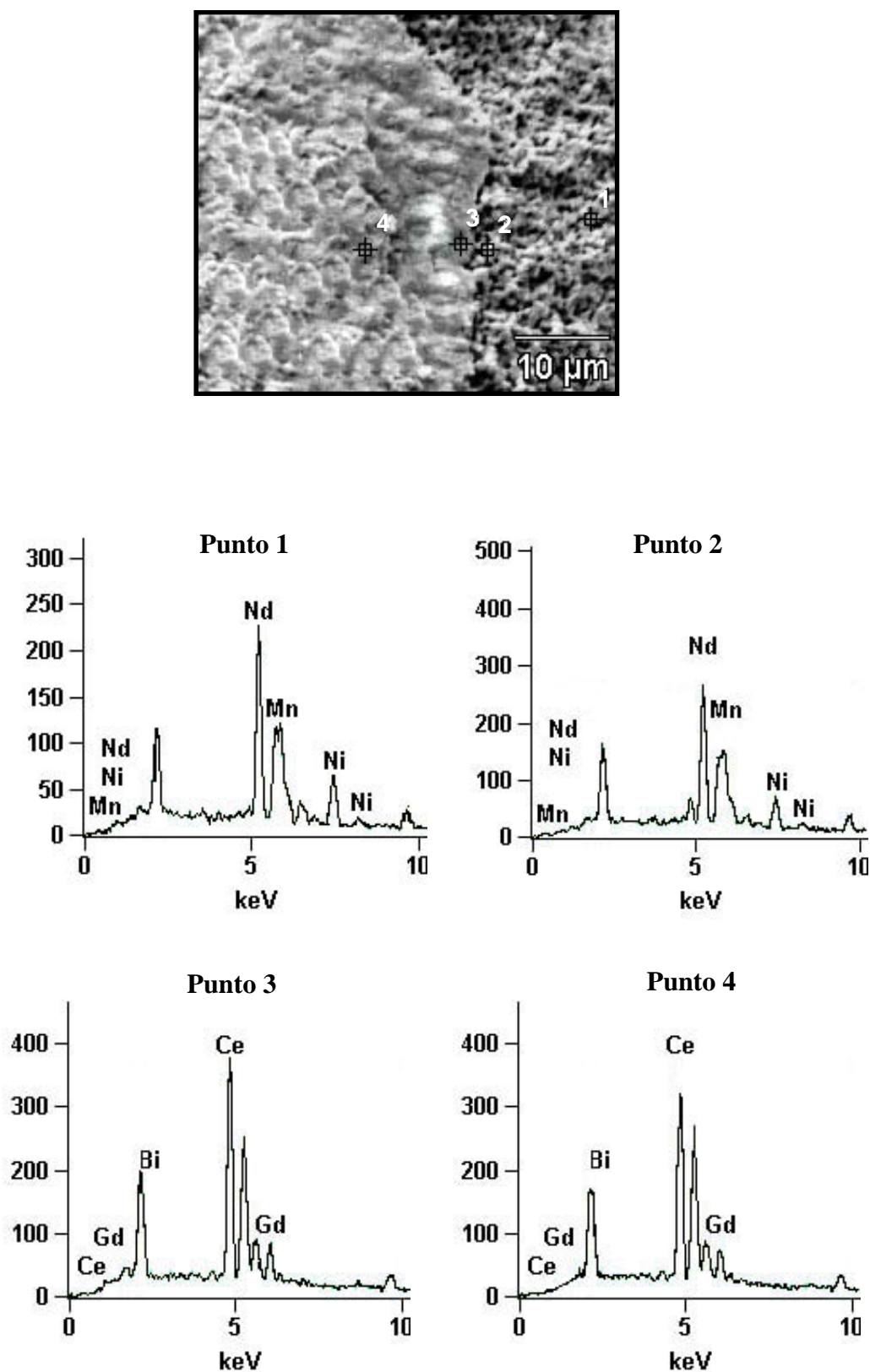
Lo mismo ocurre en los puntos situados en el electrolito o en el cátodo y lejanos de la zona interfacial, es decir, en ambos casos se obtienen únicamente las fases esperadas y además, la proporción de los componentes de cada fase es coherente con un electrolito de composición  $\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  y un cátodo  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ . (Tabla 6.10).

En resumen, a partir de los resultados obtenidos se puede predecir que efectivamente ambos materiales,  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (cátodo) y CGO-H6 (electrolito) o GDC-1Bi (electrolito), son compatibles termoquímica y termomecánicamente, obteniéndose así unas interfases bien definidas, sin la presencia de grietas ni delaminaciones.

Y por otra parte, las características de los materiales que conforman los sandwiches cumplen con los requisitos requeridos para un buen funcionamiento de la pila como son un cátodo con una alta porosidad y un electrolito muy denso. El cátodo mantiene estas características incluso a la temperatura más alta de cosinterización.



**Figura 6.35.** Micrografía de MEB y análisis EDAX de un par NdNi+CGO-H6 sinterizado a 1400°C durante 2h.



**Figura 6.36.** Micrografía de MEB y análisis EDAX de un par NdNi+GdCeBi sinterizado a 1350°C durante 2h.

**Tabla 6.10.** Análisis composicional obtenido por EDAX sobre los puntos marcados en las figuras 6.35 y 6.36, respectivamente.

NdNi + CGO-H6 1400°C/2h

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
	% Compuesto	% Compuesto	% Compuesto	% Compuesto
CeO <sub>2</sub>	94.06	95.81	0.00	0.00
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.94	4.19	0.00	0.00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	69.99	71.19
MnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	17.98	15.36
NiO	0.00	0.00	12.03	13.45

NdNi + GDC1Bi 1350°C/2h

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
	% Compuesto	% Compuesto	% Compuesto	% Compuesto
CeO <sub>2</sub>	0.00	0.00	94.54	94.87
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	5.01	4.27
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.45	0.86
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.70	72.65	0.00	0.00
MnO <sub>2</sub>	15.45	16.08	0.00	0.00
NiO	12.85	11.027	0.00	0.00

## 6.11. REFERENCIAS

1. Isaacs H.S. & Olmer L.J., "Comparison of Materials as Oxygen Catalytic Electrodes on Zirconia Electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, **129** (2), 1982, 436-443.
2. Minh N.Q., "Ceramic Fuel-Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (3), 1993, 563-588.

3. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R. & Noda M., "Perovskite-Type Oxides as Oxygen Electrodes for High-Temperature Oxide Fuel-Cells", *Solid State Ionics*, **22** (2-3), 1987, 241-246.
4. Lau S.K. & Shingal S.C., "Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells". *Corrosion*, Vol. 85, 1985, Boston: MS, 345.
5. Taimatsu H., Wada K., Kaneko H. & Yamamura H., "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, **75** (2), 1992, 401-405.
6. Kostogloudis G.C. & Ftikos C., "Effect of Sr-doping on the structural and electrical properties of gadolinium manganite oxide", *Journal of Materials Science*, **34** (9), 1999, 2169-2173.
7. Muller O. & Roy R., "The Mayor Ternary Structural Families", ed. Verlag Springer, 1974, New York, 357-358.
8. Shannon R.D., "Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A*, **32** (SEP1), 1976, 751-767.
9. Bhide S.V., Meng W. & Virkar A.V. *Stability of Mixed Perovskite Proton Conductors*. en *Fuel Cell Workshop*. 1999. Chicago.
10. Gldschmidt V.M., *Naturwissenschaften*, **14**, 1926, 477.
11. Googenough J.b., *Physical Review*, **100**, 1965, 564.
12. borg R.J. & Dienes G.J., "The Physical Chemistry of Solids", ed. Inc. Academic Press, 1992, California, 222-224.
13. Gulgun M.A., Nguyen M.H. & Kriven W.M., "Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides", *Journal of the American Ceramic Society*, **82** (3), 1999, 556-560.
14. Gutierrez D., *Tesis Doctoral: Nueva familia de materiales cerámicos basados en manganitas de tierras raras*, en *Electrocerámica*, Instituto Cerámica y Vidrio, CSIC. 2001, Autónoma de Madrid: Madrid.
15. Richerson D., "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", 2ª ed, ed. Inc. Marcel Dekker, 1992, New York, 381-416.
16. Kingery W.D., Bowen H.K. & Uhlmann D.R., "Inroduction to Ceramics", 2ª ed, 1976, New York: Wiley & Sons.

17. Moure C., Gutierrez D., Tartaj J. & Duran P., "Synthesis, sintering and electrical properties of  $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$  perovskite prepared by a polymerized method", *Journal of the European Ceramic Society*, **23** (5), 2003, 729-736.
18. Jiang S.P., Love J.G. & Badwal S.P.S., "Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductors", *Electrical Properties of Oxide Materials*, **125-**, 1997, 81-132.
19. Mizusaki J., "Electronic conductivity, seebeck coefficient and defect structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.1, 0.25$ )", *Journal of the American Ceramic Society*, **66** (4), 1993, 247-252.
20. Ostergard M.J.L. & Mogensen M., "Ac-Impedance Study of the Oxygen Reduction-Mechanism on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  in Solid Oxide Fuel-Cells", *Electrochimica Acta*, **38** (14), 1993, 2015-2020.
21. Hiromichi A., "Design of ceramic materials for chemical sensor: effect of  $\text{SmFeO}_3$  processing on surface and electrical properties", *Journal of the American Ceramic Society*, **84** (2), 2001, 341-347.
22. Stevenson J.W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. & Sparlin D.M., "Defect Structure of  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  .1. Electrical-Properties", *Journal of Solid State Chemistry*, **102** (1), 1993, 175-184.
23. Kittel C., "Introducción a la física del estado sólido", 3ª ed, ed. A. Reverté S., 1993, España, 189-216.
24. Verwey J.W., "Controlled-valency semiconductors", ed. 5 Philips Res. Rep., 1950, 173-187.
25. Sanchez L. & Jurado J.R., "Relationship between band structure and Physical properties in transition metal ceramic oxides with perovskite structure: (II) Magnetic and electrocatalytic properties." *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, **40** (5), 2001, 333-338.
26. Walker C.T. & Slack G.A., "Who Named -Ons", *American Journal of Physics*, **38** (12), 1970, 1380-&.
27. Austin I.G. & Mott N.F., "Polarons in crystalline and non-crystalline materials", *Advances in Physics*, **50** (7), 2001, 757-812.
28. Mott N.F. & Davis E.A., "Electronic processes in non-crystalline materials", 2ª ed, ed. Press Clarendon, 1979, Oxford, 65-97.

29. Rojas M.L., Fierro J.L.G., Tejuca L.G. & Bell A.T., "Preparation and Characterization of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+\lambda}$  Perovskite Oxides", *Journal of Catalysis*, **124** (1), 1990, 41-51.
30. Karim D.P. & Aldred A.T., "Localized Level Hopping Transport in  $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ ", *Physical Review B*, **20** (6), 1979, 2255-2263.
31. Kusters R.M., Singleton J., Keen D.A., Mcgreevy R. & Hayes W., "Magnetoresistance Measurements on the Magnetic Semiconductor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ ", *Physica B*, **155** (1-3), 1989, 362-365.
32. Gutierrez D., Pena O., Duran P. & Moure C., "Crystalline structure and electrical properties of  $\text{YCu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  solid solutions", *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (16), 2002, 2939-2944.
33. Gutierrez D., Pena O., Ghanimi K., Duran P. & Moure C., "Electrical and magnetic features in the perovskite-type system  $\text{Y}(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_3$ ", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63** (11), 2002, 1975-1982.
34. Moure C., Gutierrez D., Pena O. & Duran P., "Structural characterization, of  $\text{YMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  (Me = Cu, Ni, Co) perovskites", *Journal of Solid State Chemistry*, **163** (2), 2002, 377-384.
35. Bosman A.J. & Vandaal H.J., "Small-Polaron Versus Band Conduction in Some Transition-Metal Oxides", *Advances in Physics*, **19** (77), 1970, 1.
36. Wandekar R.V., Wani B.N. & Bharadwaj S.R., "High temperature thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{Ln}_{0.95}\text{MnO}_{3+\delta}$  (Ln = La, Nd or Gd)", *Journal of Alloys and Compounds*, **Disponible en red: 2 agosto 2006**, 2006.
37. Zhou X. & Ma J., "Preparation and properties of ceramic interconnecting materials,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  doped with GDC for IT-SOFCs", *Journal of Power Sources*, **Disponible en red: 23 Agosto 2006**.
38. Xu Q., Huang D.P., Chen W. & Wang B., "Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) perovskite-type complex oxides", *Journal of Alloys and Compounds*, **Disponible en red: 4 Mayo 2006**.
39. Richland W.A., "Chemical interactions between interconnect and electrode materials during sintering in solid oxide fuel cells", en *Alternative electrodes and interconnectins for solid oxide fuel cells*, Laboratories Pacific Northwest, Editor. 1993. p. 632-640.

40. Mori M., Abe T., Itoh H., Yamamoto O., Shen G.Q., Takeda Y. & Imanishi N., "Reaction mechanism between lanthanum manganite and yttria doped cubic zirconia", *Solid State Ionics*, **123** (1-4), 1999, 113-119.



## **Capítulo 7**

### *Conclusiones*

## 7.1. ELECTROLITOS

### 7.1.1. ELECTROLITOS CGO OBTENIDOS VÍA QUÍMICA

Los dos métodos de procesamiento químico propuestos, el de solución de complejos polimerizables (PCS-EG) y coprecipitación de hidróxidos permiten, a través de la preparación de polvos de  $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticulados, la obtención de materiales densos y de tamaño de grano controlado a temperaturas sensiblemente inferiores a las normalmente referidas para este material, es decir, en torno a los 1400°C frente a 1600°C. El dato es importante por dos razones:

- Minimiza el riesgo de un proceso de reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ .
- Permitirá la cosinterización del electrolito junto a los electrodos, lo que simplificará el proceso de diseño y ensamblado de estos materiales para formar la pila.

Como consecuencia del trabajo de investigación descrito en esta memoria de Tesis Doctoral se extraen las siguientes conclusiones generales:

**1. a.** En el caso de los polvos de ceria dopada con gadolinia obtenidos a partir del método PCS-EG, la polimerización de la solución precursora que contiene una mezcla de nitratos metálicos, ácido nítrico y etilenglicol a través de un tratamiento térmico entre 80-120°C puede inducir progresivamente un cambio en la estructura química de los intermedios de reacción y en consecuencia producir un cambio en los mecanismos de reacción de los polímeros precursores.

**b.** La fase fluorita CGO se forma a una temperatura tan baja como de 240°C a través de un proceso de autocombustión de los geles precursores secos obtenidos mediante el método PCS-EG. Un incremento de la temperatura de calcinación entre 600

y 700°C conduce a la obtención de un polvo cristalino nanoparticulado de composición  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ .

**2.** En el caso de los polvos obtenidos mediante precipitación de hidróxidos, tras un proceso de secado de los polvos precipitados a una temperatura tan baja como de 60°C se obtienen directamente los óxidos correspondientes de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

**3.** La preparación de polvos cerámicos de CGO, cuando se utiliza un método por vía química como es el de coprecipitación de los hidróxidos de los cationes  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  integrantes de la solución sólida, conduce a la obtención de éstos con características superficiales no muy diferentes a las que presentan sus homólogos obtenidos a partir de una solución de complejos polimerizables. En ambos casos, los polvos sintetizados mediante PCS-EG y calcinados a mayor temperatura durante un menor tiempo (700°C/1min) y los obtenidos por precipitación tras calcinación a 600°C y 780°C durante 2 y 1 hora respectivamente, presentan una distribución de tamaños de partícula uniforme y unimodal y aunque existen aglomerados éstos son blandos y con tamaños inferiores a 1.5  $\mu\text{m}$ .

**4.** Los estudios del proceso de sinterización, tanto los realizados por dilatometría como los isotérmicos, nos han permitido poner de manifiesto que dicho proceso tiene lugar en tres etapas. El comienzo de la densificación muestra una fuerte dependencia con el tamaño del poro de los compactos en verde, de forma que los poros más pequeños se eliminan a temperaturas más bajas por un proceso de difusión superficial junto a un ligero proceso de densificación.

**a.** En una primera etapa, los poros se mueven desde el interior de los aglomerados de partículas hacia los bordes de los mismos, con una ligera densificación

del compacto. Es decir, simultáneamente a la eliminación de los poros más pequeños, los más grandes crecen y además comienza un proceso de crecimiento de grano.

**b.** En una segunda etapa, donde se produce la mayor parte de la densificación de los compactos, los poros más grandes (entre aglomerados) se mueven hacia los bordes de los granos, desde donde se desplazarán hasta alojarse en los puntos triples o bien serán expulsados fuera del material.

**c.** Finalmente durante la etapa final de sinterización ocurre el engrosamiento de los granos.

**5. a.** A partir de los polvos obtenidos por PCS-EG y por precipitación de hidróxidos, es posible obtener cerámicas extremadamente densas, incluso con valores de densidad cercanos al 99% de densidad relativa, a una temperatura de 1450°C durante 4h.

**b.** Además, con tan solo 2h se alcanzan densidades relativas tan altas como del 97 y 97.6% de densidad relativa para las muestras CGO-EG7 y CGO-H6 sinterizadas a 1400°C y 1430°C, respectivamente.

**6.** En cuanto a la evolución del tamaño de grano, mientras el proceso de densificación es rápido ( $\leq 1400^{\circ}\text{C}$ ) existe un crecimiento de grano gradual y lento, manteniéndose el tamaño de grano en niveles cercanos al rango nanométrico ( $\leq 0.1\ \mu\text{m}$ ), en cambio, en las muestras sinterizadas con una densidad relativa superior al 96%, la densificación ya no es tan rápida y tiene lugar un considerable crecimiento de grano ( $\geq 2\ \mu\text{m}$  frente al tamaño de partícula inicial de 20 nm).

**7. a.** La conductividad total de los electrolitos CGO preparados muestran en todos los casos un comportamiento puramente iónico. A temperaturas intermedias el mecanismo de conducción está dominado por el comportamiento de borde de grano.

**b.** En los materiales CGO preparados por coprecipitación, la conductividad aumenta conforme aumenta la temperatura de sinterización de los compactos, tal y como era de esperar, consecuencia principalmente de una menor densidad de borde de grano.

**c.** En las muestras preparadas vía PCS-EG, la resistividad de las mismas aumenta conforme aumenta la temperatura de sinterización. Se concluye que los granos de CGO se encuentran cubiertos parcialmente por una fase amorfa rica en sílice, a través de la cual el movimiento de los  $O^{2-}$  se bloquea. Conforme aumenta la temperatura de sinterización, la viscosidad y naturaleza de mojado de las fases en los bordes de grano experimentan cambios que promueven la propagación del contenido en sílice a lo largo de estos. De forma similar ocurre con la resistividad de interior de grano, en estos casos dicho aumento es atribuible a una posible disolución de  $SiO_2$  en los cristalitos de CGO, la cual provoca distorsiones en la red que conducen a una baja movilidad de las vacantes de oxígeno.

**d.** Las muestras preparadas vía PCS-EG son las que poseen unos valores de conductividad más bajos, así, bajo tratamientos térmicos similares, en los compactos obtenidos vía precipitación la conductividad medida a la misma temperatura se duplica.

**8. a.** Dado los requisitos de un electrolito para ser utilizado en una pila SOFC, la utilización de los materiales CGO-EG será complicado ya que, puesto que la conductividad que presentan estos a  $<700^{\circ}C$  nunca es superior a 1.5 S/m, para que estos sean útiles como electrolitos deberán poseer un espesor  $<2\ \mu m$  o incluso inferior a la micra cuando trabajen a 700 o  $600^{\circ}C$ , respectivamente.

**b.** En este sentido, los electrolitos idóneos para su uso en pilas SOFC fabricadas por cosinterización junto a un ánodo y un cátodo establecidos, serán las cerámicas CGO obtenidas vía hidróxidos tras calcinación a  $600^{\circ}C$  durante 2h. Aunque su conductividad

es algo inferior respecto de la calcinada a mayor temperatura, presentan un mejor comportamiento de densificación.

### **7.1.2. ELECTROLITOS CGO CON $\text{Bi}_2\text{O}_3$ COMO ADITIVO**

Se han estudiado los efectos de pequeñas adiciones de óxido de bismuto sobre el comportamiento de sinterización, crecimiento de grano y propiedades eléctricas de compactos preparados a partir de un polvo comercial submicrónico de ceria-gadolinia (GDC). De los resultados obtenidos se pueden avanzar las siguientes conclusiones:

1. Se ha estimado el límite de solubilidad del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en materiales cerámicos de composición  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  mediante análisis DRX. Este es del 0.7% de átomos de Bi, sobre muestras sinterizadas en un rango de temperaturas de 1200 a 1400°C.
2. Adiciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  desde 0.2 a 4.0% en peso cambian completamente el mecanismo de sinterización. Mejoran la velocidad de densificación y ya con un 0.5% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reducen la temperatura de sinterización en más de 200°C. Incluso la reducción llega a los 300°C cuando las muestras contienen un 2.0% en peso de éste aditivo. Esto se atribuye a un mecanismo de sinterización asistido por una fase líquida para concentraciones de aditivo superiores al 0.5% en peso. En cambio, para concentraciones de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  menores, es decir, para 0.2 y 0.5% en peso, la mejora en la densificación se atribuye a una cooperación entre dos mecanismos, difusión por volumen y fase líquida.
3. a. Se consiguen materiales casi completamente densos alcanzando valores tan altos como del 99.3 % de densidad teórica con tan sólo un 0.2% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con

un tratamiento de 1200°C durante 2h o un 99.7% de densidad teórica en el caso de las muestras con un 1.0% en peso de aditivo y sinterizadas a 1400°C durante 4 h.

**b.** Cuando las temperaturas de sinterización son relativamente altas ( $\geq 1350$ -1400°C) y/o cuando los tiempos de sinterización son demasiado largos se produce un deterioro en la densidad de las muestras, especialmente cuando el contenido en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es superior o igual al 2.0% en peso.

**4. a.** Durante el estado intermedio de sinterización, entre 1200 y 1400°C, el proceso de crecimiento de grano se ralentiza por un efecto pinning, provocado por nueva porosidad generada.

**b.** En las condiciones de sinterización más altas,  $> 1400^\circ\text{C}$ , la cinética de crecimiento de grano depende de la cantidad de aditivo presente en las muestras. En aquellas con una cantidad inferior a 1.0% en peso, el proceso de crecimiento de grano está favorecido, mientras que una cantidad igual o superior produce el efecto contrario. Estas últimas presentan una fase líquida rica en bismuto localizada en los bordes de grano que bloquea y retarda el crecimiento de grano.

**5.** La temperatura de sinterización afecta en gran medida el comportamiento eléctrico de los materiales GDC dopados con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Mientras que la conductividad de borde de grano es unas 3-4 veces más baja que la de las muestras sin dopar sinterizadas a 1200°C, tal conductividad es ligeramente superior a la de los materiales GDC sin aditivo y sinterizados a 1400°C. Este hecho se atribuye al efecto “limpiador” del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de los contactos entre granos, en la temperatura de sinterización más alta lo que favorece la movilidad de las vacantes de oxígeno. En el caso de la conductividad de interior de grano ésta se duplica.

b. En la temperatura de sinterización más alta, la conductividad total de las muestras con un 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mejora ligeramente (1.5 veces mayor) en el rango de temperaturas de 150 a 500°C, y es muy similar al de las muestras sin aditivo en el rango de temperaturas más alto, es decir, entre 200 y 700°C, el cual fue de 4.1 frente a 4.0 S/m, para GDC sin  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y conteniendo 1.0 % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

c. Se ha de señalar que la conductividad total ligeramente más baja de los materiales GDC con 1.0% en peso de aditivo puede deberse a su mayor densidad de bordes de grano, lo que se confirma teniendo en cuenta el tamaño promedio de grano y los valores de las energías de activación para el proceso de conducción de iones oxígeno, siendo superior en las muestras GDC con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0.58 eV, frente a 0.57 eV para las GDC puras.

6. Puesto que a 1350°C las cerámicas GDC con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presentan microestructuras suficientemente densas y los valores de conductividad son elevados (con un comportamiento similar al que presentan a 1400°C), se puede considerar 1350°C como una temperatura competitiva para la preparación de estos materiales, sobre todo cuando se exige un proceso de cosinterización junto con el resto de los componentes de la pila.

## 7.2. ÁNODOS NiO-CGO

El método de procesamiento basado en una solución de complejos polimerizables es un método atractivo para la fabricación de composites NiO-CGO utilizables como ánodos en pilas de combustible de óxido sólido tras ser sometidos a un proceso de reducción. La razón fundamental es que permite conseguir un polvo cerámico muy homogéneo, en el que la fase metálica se encuentra bien distribuida a



través de la matriz cerámica. Se han preparado cermets Ni-CGO de diferentes composiciones, a partir de composites NiO-CGO con un 40, 45 y 50% en peso de NiO. Los resultados obtenidos tras preparar y caracterizar estos materiales anódicos permiten concluir que:

**1.** Es posible obtener, sin la formación de intermedios de reacción y tras un proceso de calcinación, polvos cerámicos de  $\text{NiO-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  altamente sinterizables, es decir, tamaño en un rango nanométrico ( $40\pm 10$  nm) y con una superficie específica alta ( $20\pm 10$  m<sup>2</sup>/g). Estos polvos cerámicos calcinados se encuentran formando aglomerados esféricos y mecánicamente débiles con una distribución de tamaños estrecha, en torno a 1.5  $\mu\text{m}$ .

**2.** El comportamiento de sinterización de los composites NiO-CGO está influenciado de manera significativa por la sinterabilidad del polvo NiO:

**a.** Una cantidad de NiO superior al 50% en peso mejora el proceso de densificación de los composites NiO-CGO, alcanzándose unos valores de densidad relativa tan altos como del 97% con tan solo 1h de tratamiento térmico a 1350°C. En cambio, con un menor contenido NiO es necesario un tiempo superior a las 6h para alcanzar densidades similares.

**b.** La temperatura a la cual aparece el máximo en la velocidad de contracción no depende de la cantidad de NiO presente en el composite sin embargo, sí que depende de ésta la anchura del rango de temperaturas de densificación así como la intensidad de la velocidad de contracción máxima, siendo ésta última mayor conforme aumenta el contenido en NiO.

**3. a.** Los composites han sido sinterizados a diferentes tiempos, entre 1 y 6 h, a 1350°C, que es cuando tiene lugar la máxima velocidad de densificación, obteniéndose

para todos los tiempos densidades relativas superiores al 95% respecto de la densidad teórica, para el caso concreto del composite con un mayor contenido en NiO y en todos los tiempos de tratamiento.

**b.** En cuanto a la microestructura de los compactos ya sinterizados, presenta una distribución uniforme y homogénea de partículas submicrónicas de NiO dispersas a través de la matriz cerámica CGO.

**4. a.** Una vez reducidos los composites NiO-CGO es posible obtener cermets con dos fases cristalinas únicas, Ni y CGO y sin la presencia de trazas de NiO o  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

**b.** Las condiciones del proceso de reducción se han optimizado, siendo de una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 2h, en atmósfera  $\text{N}_2\text{-H}_2$  90-10.

**c.** Los cermets presentan microestructuras ideales con una distribución uniforme de partículas esféricas de Ni rodeadas de poros interconectados y atrapadas dentro de la matriz cerámica CGO. Se mejora así, el rendimiento del cermet al aumentar el área de contacto entre el combustible ( $\text{H}_2$ ), el conductor electrónico (Ni) y el conductor iónico (CGO).

**5. a.** Referente a las propiedades eléctricas, un incremento en el cermet entre un 25 y 35% en volumen de Ni, provoca cambios drásticos en los valores de la conductividad, tal y como se espera de la teoría de percolación. En dicho punto ocurre una transición de un mecanismo controlado por conducción iónica a otro dominado por conducción electrónica, es decir, por encima de este porcentaje la fase níquel es continua y predominan los contactos Ni-Ni.

**b.** Las tres composiciones estudiadas, cermets Ni-CGO con un 30, 34.4 y 39% en volumen de Ni, presentan continuidad en la fase metálica, es decir, poseen una conducción electrónica de tipo metálica. Sin embargo para mejorar la conducción

electrónica hasta unos valores máximos próximos a los característicos del níquel metálico, el cermet debe poseer al menos un 39% en volumen de Ni, es decir, es necesario preparar composites NiO-CGO con un contenido en NiO igual o superior al 50% en peso.

6. Los cermets Ni-CGO son compatibles químicamente con los electrolitos CGO, incluso a temperaturas tan elevadas como 1400°C y durante largos periodos de tiempo. Además, son compatibles termomecánicamente con éstos, presentando valores de coeficientes de expansión térmica (CTE) que resultan ser muy próximos a los del CGO.

7. Se han determinado las condiciones óptimas de preparación del cermet (composición, temperatura y tiempo de sinterización, etc.) para permitir su cosinterización con electrolitos CGO. Así, un cermet con un contenido en Ni del 39% en volumen y sinterizado entre 1350 y 1400°C durante 2h, se presenta como el ideal, es decir, una alta porosidad (~20%), CET similares a los del electrolito y elevados valores de conducción electrónica (~68 S/m).

### **7.3. CÁTODOS $\text{NdMn}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{O}_3$ (Me= Co, Ni, Cu)**

Se han preparado soluciones sólidas de composiciones  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{NdCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  a partir de una solución de complejos polimerizables basada en etilenglicol y nitratos metálicos. En todos los casos se obtiene como fase única, una estructura perovskita de simetría ortorrómbica tipo O' catalogada como perteneciente al grupo espacial *Pbnm*.

El tamaño de partícula nanométrico de los polvos obtenidos por el método químico favorece la síntesis de la fase perovskita a menor temperatura (600-700°C),

contrastando con el obtenido mediante la preparación de los materiales por el método convencional, en el que por lo general a 1000°C la reacción es incompleta.

Como consecuencia de la preparación y caracterización de estos materiales desarrollados en esta tesis, se llega principalmente a las siguientes conclusiones:

**1. a.** La fase perovskita se obtiene a partir del estado amorfo de la resina, sin la formación de fases intermedias.

**b.** La formación de las soluciones sólidas en los sistemas  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  ocurre por la sustitución de los cationes  $\text{Mn}^{3+}$ , por los cationes  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  en la estructura de la manganita pura,  $\text{NdMnO}_3$ .

**2. a.** En el proceso de sinterización, la preparación del polvo a partir de precursores poliméricos muestra una alta densificación y una distribución uniforme en el tamaño de grano.

**b.** La sustitución parcial de las posiciones B de la estructura perovskita  $\text{NdMnO}_3$  por  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  mejora la densificación de la manganita pura hasta valores de densidad relativa tan altos como del 99% a temperaturas tan bajas como de 960°C en el caso particular de las muestras dopadas con cobre.

**c.** La mejora en la densificación de las perovskitas parcialmente sustituidas se explica, asumiendo la ausencia a baja temperatura de un eutéctico líquido, en base a un cambio en el mecanismo durante las primeras etapas del proceso de densificación.

**d.** Las composiciones con cobalto y níquel fueron sinterizadas en el intervalo de temperatura de 1350 a 1450°C, obteniéndose densidades relativas en torno al 95% respecto de la densidad teórica. La sinterización de las manganitas con cobre se realizó a 1000°C, obteniéndose densidades tan elevadas como el 98% respecto de la teórica.

**3.** Con respecto a la microestructura, los sistemas con cobalto y cobre muestran baja porosidad y tamaños de granos ligeramente grandes en las condiciones de los ensayos dilatométricos. Por su parte, el sistema con níquel mostró mayor porosidad y tamaños de grano muy pequeños, incluso inferiores a la micra.

**4. a.** En todos los materiales cerámicos preparados se observó la aparición de un fenómeno de conducción por valencia controlada, es decir presentan un comportamiento de tipo semiconductor, en el que el mecanismo de conducción mayoritario es mediante salto térmicamente activado de “pequeño polarón”. La conducción eléctrica viene dada por la formación de pares  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ .

**b.** Parece ser que el  $\text{Ni}^{2+}$  y el  $\text{Cu}^{2+}$  no contribuyen al mecanismo de conducción, probablemente debido a la falta de otros estados de valencia de estos cationes localizados en los lugares vecinos más cercanos.

**5.** Los ensayos de compatibilidad de sistemas  $\text{NdNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{NdCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  con materiales basados en CGO, utilizados como electrolitos sólidos en pilas de combustible de óxido sólido, nos llevan a las siguientes conclusiones:

**a.** Estos materiales son compatibles químicamente al menos hasta la temperatura de 1400°C y durante largos periodos de tiempo. En el sistema descrito no se observa la formación de posibles nuevas fases. Tampoco existe la difusión de los distintos cationes entre el cátodo y el electrolito a través de la región interfacial.

**b.** Por tanto, se puede concluir que las propiedades eléctricas en la interfase electrodo-electrolito, no experimentarán modificaciones apreciables cuando la manganita de la estructura perovskita sea utilizada como cátodo en pilas de combustible de óxido sólido.

## 7.4. CONCLUSIONES FINALES

A través de un minucioso estudio de todas las variables de procesamiento, desde la selección del método más adecuado en cada caso; incluido el estudio del efecto del óxido de bismuto en la densificación, hasta los posibles tratamientos térmicos de calcinación y sinterización, se ha conseguido preparar con éxito y caracterizar materiales con unas propiedades adecuadas para su uso como electrolitos, ánodos y cátodos en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (600-700°C). Además, gracias a un estudio exhaustivo de cada uno de los posibles materiales y composiciones que pudieran cumplir las funciones descritas así como del comportamiento de sinterización de cada uno de ellos, se han conseguido ajustar las propiedades termomecánicas de cada uno de estos componentes para poder sinterizarlos de manera conjunta. Es decir, se ha conseguido alcanzar una temperatura de sinterización de compromiso, que permite con tan sólo un único tratamiento térmico, sinterizar simultáneamente el conjunto en verde.

En este sentido, los materiales que han resultado óptimos para ser cosinterizados a una temperatura tan baja como de 1350°C durante 2h y formar así una pila SOFC son, un cermet  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  con un 39% en volumen de Ni, un electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  con 1.0% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y un cátodo de  $\text{NdMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ . Estos presentan unas excelentes propiedades y características cumpliendo con los requisitos requeridos para el buen funcionamiento de la misma, y siendo compatibles tanto termoquímica como termomecánicamente entre sí.

Otros logros a destacar por su aportación científica son:

- Se ha profundizado en el conocimiento del método químico de solución de complejos polimerizables (PCS) y además ha permitido obtener materiales para su uso como cátodos y ánodos con unas propiedades muy determinadas.
- Se ha analizado en detalle el efecto del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la densificación y propiedades eléctricas del  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , lo que resulta novedoso y una aportación importante al conocimiento.

## LISTA DE PUBLICACIONES Y CONGRESOS

El trabajo de esta Tesis Doctoral ha dado lugar, hasta el momento, a las siguientes publicaciones:

1. Powder processing, crystalline structure, sintering, and electrical properties of  $\text{NdM}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (M = Ni, Co, Cu) manganites, C. Moure, J. Tartaj, V. Gil, O. Peña, P. Durán, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** [12], 2661-2664, (2005).
2. Sintering, Microstructural Development, and Electrical Properties of Gadolinia-Doped Ceria Electrolyte with bismuth Oxide as a Sintering Aid, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** [15], 3161-3171, (2006).
3. Rapid densification by using  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as an aid for sintering of gadolinia-doped ceria ceramics, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, *Ceramics International* (en prensa, disponible on-line desde el 19 de enero de 2006).
4. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on the sintering and microstructural development of gadolinia-doped ceria ceramics, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, *J. Eur. Ceram. Soc.* (en prensa, disponible on-line desde el 22 de mayo de 2006).
5. Low-temperature Densification and Grain Growth of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Doped Ceria Gadolinia Ceramics“, V. Gil, C. Moure, P. Durán, J. Tartaj, *Solid State Ionics*, (aceptado y corregido).
6. Sinterability, microstructure and electrical properties of Ni/Gd-doped Ceria cermets used as anode materials for SOFCs, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* (enviado).

Otras publicaciones relacionadas con el estudio de materiales para su uso como cátodos en pilas SOFC:

1. Inter-network magnetic interactions in  $\text{GdMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  perovskites (Me=transition metal)”, O. Peña, A. B. Antunes, G. Martínez, V. Gil, C. Moure, *Journal of magnetism and magnetic materials*, (en prensa, disponible on-line desde el 1 de septiembre de 2006).
2. Structural and magnetic properties of  $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$  perovskite, A. B. Antunes, O. Peña, C. Moure, V. Gil, G. André, *Journal of magnetism and magnetic materials*, (aceptado y corregido).



3. Magnetic properties of  $\text{Er}(\text{Co,Mn})\text{O}_3$  perovskite, A. B. Antunes, V. Gil, C. Moure, O. Peña, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (enviado).
4. Spin reversal and magnetization jumps in  $\text{ErMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  perovskites, O. Peña, A. B. Antunes, M. N. Baibich, N. P. Lisboa-filho, V. Gil, C. Moure, *Journal of magnetism and magnetic materials*, (enviado).

Otros trabajos publicados hasta el momento:

1. Crystalline structure, dielectric and piezoelectric properties of bismuth-layer  $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$  ( $x = 1, 2$ ) compounds, C. Moure, V. Gil, J. Tartaj, P. Durán, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** [12], 2447-2451, (2005).

Parte de estos trabajos se han presentado en los siguientes congresos nacionales e internacionales:

1. Powder processing, crystalline structure, sintering, and electrical properties of  $\text{NdM}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  ( $M = \text{Ni, Co, Cu}$ ) manganites: C. Moure, J. Tartaj, V. Gil, O. Peña, P. Durán, Electroceramics IX (Cherbourg - Francia, Mayo 2004). ORAL.
2. Crystalline structure, dielectric and piezoelectric properties of bismuth-layer  $\text{Ca}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$  ( $x = 1, 2$ ) compounds, C. Moure, V. Gil, J. Tartaj, P. Durán, Electroceramics IX (Cherbourg - Francia, Mayo 2004). POSTER.
3. Synthesis, sintering and electrical properties of a new  $\text{Ln}_x\text{Fe}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12+3x}$  compound family, ( $x=1,2$ ), ( $\text{Ln}=\text{Nd, Eu, Gd}$ ), C. Moure, J. Tartaj, V. Gil, P. Durán, P. Barahona, O. Peña, The Fourth International Conference on Inorganic Materials (Antwerp, Bélgica, Septiembre 2004). PÓSTER.
4. Preparación de polvos de  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticulados sinterizables a baja temperatura, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, XLIV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (Vigo, Noviembre 2004). PÓSTER.
5. Síntesis química, estructura cristalina, sinterización y propiedades eléctricas de manganitas  $\text{NdMe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ni, Co, Cu}$ ), V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, XLIV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (Vigo, Noviembre 2004). PÓSTER.

6. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on the sintering and microstructural development of gadolinia-doped ceria ceramics, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, IX ECERS (Portoroz - Eslovenia, Junio 2005). PÓSTER.
7. Effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on the sintering, microstructure and electrical conductivity of solid electrolytes based on gadolinia-doped ceria, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, VII Reunión Nacional de Electrocerámica (Teruel, Julio 2005). PÓSTER.
8. Preparación y caracterización de un cermet tipo  $\text{NiO-CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  para su uso como ánodo en SOFC de temperatura intermedia, V. Gil, C. Moure, P. Durán, J. Tartaj, XLV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (Sevilla, Noviembre 2005). PÓSTER.
9. Low-Temperature Densification and Grain Growth of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Doped Ceria Gadolinia Ceramics, J. Tartaj, V. Gil and C. Moure, 2006 Spring Meeting Materials Research Society (San Francisco - USA, Abril 2006). PÓSTER.
10. Magnetic interactions in  $\text{GdCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  perovskites”, O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, IV Encuentro franco-español de química y física del estado sólido (Bilbao, Abril 2006). POSTER.
11. Efecto del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en la densificación, desarrollo microestructural y propiedades eléctricas de cerámicas basadas en cerio, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, IV Workshop de la Red de Combustible del CSIC (Sevilla, Mayo 2006). ORAL.
12. Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni-Gd doped Ceria cermets used as anode materials for SOFCs, V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, Electroceramics X (Toledo, Junio 2006). ORAL.
13. Magnetic properties of  $\text{Er}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$  perovskite, A. B. Antunes, V. Gil, C. Moure, O. Peña, Electroceramics X (Toledo, Junio 2006). ORAL.